PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 23/24. 15. Dezember 1914. Redaktionsschluß für No. 1 am 19. Dezember 1914. 15. Jahrgang.

INHALT:

Dem Andenken der im Kriege gefallenen deutschen Physiker.

Bruno Glatzel. S. 933.

Originalmitteilungen:

K. Fajans, Zur Frage der isotopen Elemente. S. 935.

K. Försterling, Zur Theorie der Lippmannschen Farbenphotographie. S. 940.

F. Dessauer, Versuche mit sehr harten X-Strahlen. B. Winawer, Absorption der sehr harten X-Strahlen. S. 942.

A. Landé, Zur Theorie der Helligkeitsschwankungen. S. 946.

F. Ehrenhaft, Ein optischer Weg zur Größenbestimmung mikroskopisch nicht mehr meßbarer Einzelpartikel. S. 952.

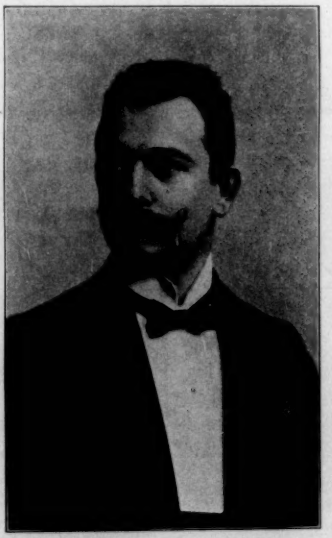
F. Ehrenhaft, Über die Unveränderlichkeit der Massen kleiner Quecksilberkügelchen bei intensiver Bestrahlung. S. 955.

Personalien. S. 956.

Dem Andenken der im Kriege gefallenen deutschen Physiker.

Bruno Glatzel (Berlin).

Daß uns der Krieg die Besten nimmt und dadurch unserer Kultur besonders tiefe Wunden schlägt, ist nicht nur ein geflügeltes Trostwort für die Hinterbliebenen, sondern eine schmerzliche, innerlich begründete Wahrheit. Wer im Berufsleben seine ganze Persönlichkeit einsetzt, um die erstrebten Ziele zu erreichen, sucht auch im Felde die vordersten Reihen und damit die Gefahr. Der Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Berlin, Professor Dr. Bruno Glatzel, der zumal durch seine funkentelegraphischen und fernphotographischen Untersuchungen weit über die Fachkreise hinaus bekannt geworden ist, gehörte als Oberleutnant der Reserve der bayrischen Armee an und war bei Beginn des Krieges der Besatzung von Metz zugewiesen worden. Im Festungsdienste aber, wo die Gelegenheit fehlte, sich auszuzeichnen, duldete es ihn nicht. Die Aktivität seines Wesens trieb ihn an die Front, und es gelang ihm, seine Verwendung in der Angriffsarmee durchzusetzen. Als Führer einer Maschinengewehrkompagnie des 8. bayrischen Regiments hat er vor Verdun am 8. Oktober im Alter von 36 Jahren den Tod fürs Vaterland gefunden.



Fr. Glatzel.

Der auf Tätigkeit und Vorwärtsdringen gerichtete Sinn, den er im Tode bewährt hat, ist für den Verstorbenen charakteristisch. Schon während seiner Gymnasialzeit hat er, wohl angeregt durch seinen Vater, den jüngst verstorbenen Direktor des Dorotheenstädtischen Realgymnasiums in Berlin, eifrig gebastelt und me-

chanische Fertigkeiten erworben, die er während einer praktischen Lehrzeit in der Charlottenburger mechanisch-technischen Versuchsanstalt zu höherer Kunst entwickelte. Den Studenten der Physik und Mathematik macht alsbald E. Wiedemann in Erlangen zu seinem Assistenten, der Untersuchungen auf dem ultravioletten Strahlgebiet erfolgreich durchführt und daraufhin den Doktorgrad erwirbt. Aber erst ergänzende elektrotechnische Studien, eine mehrjährige Tätigkeit als Elektroingenieur der Maschinenfabrik Carl Flohr und eine längere Studienreise durch England und Schottland führten ihn den Arbeitsgebieten zu, auf denen er seinen wissenschaftlichen Ruf begründen sollte. Zunächst als Assistenten, seit 1908 als Privatdozenten der Physik an der Technischen Hochschule zu Berlin, dessen Vorlesungen über drahtlose Telegraphie auch in das Programm der Militärtechnischen Akademie aufgenommen wurden, sehen wir ihn eine ununterbrochene Reihe von wissenschaftlichen Abhandlungen veröffentlichen, die überwiegend den gleich eingangs erwähnten Forschungsgebieten angehören und die um ihrer exakten Methoden und ihrer bestimmten, auch praktisch wertvollen Ergebnisse willen ihn unter den jüngeren Physikern in die erste Reihe rückten. Seine Messungen in Schwingungskreisen, seine Untersuchung der Quecksilberfunkenstrecke, sein Verfahren zur Erzeugung von Hochfrequenzströmen und nicht zuletzt seine Forschungen über die Eigenschaften, besonders die photoelektrische Trägheit, des Selens, legen Zeugnis ab von seiner hohen experimentellen Gestaltungskraft. Wie er jede ihm gestellte Aufgabe mit Energie anfaßte, so zeitigte auch seine Beziehung zur Militärtechnischen Akademie erfreuliche Früchte. Sie zeigen sich in der kinematographischen Aufnahme ballistischer Vorgänge und in der Untersuchung über die Ausströmung von Gasen bei hohen Anfangsdrucken, Arbeiten, die Glatzel in Gemeinschaft mit Prof. C. Cranz ausgeführt hat.

Wie unermüdlich Glatzel tätig war, wird durch die Tatsache bewiesen, daß er neben seiner wissenschaftlichen Forschungsarbeit noch Zeit und Kraft fand, der Technik wertvolle Dienste zu leisten. So ruhte er nicht eher, als bis er, ein geschickter und sachkundiger Mitarbeiter von Prof. A. Korn, die Fernphotographie zu ihrer jetzigen Vollkommenheit ausgebildet hatte. Zugleich ist er Beirat technischer Unternehmungen, fungiert als Ingenieur für drahtlose Telegraphie in der Firma C. Lorenz Akt.-Ges., leitet die Berliner fernphotographische Station des Berliner Lokal-Anzeigers und entwickelt eine umfangreiche Lehrtätigkeit neben der Hochschule an der städtischen ersten Handwerkerschule in Berlin. Dabei waren die Lehraufträge ihm nicht etwa Nebensache. Wer Vorträge von ihm gehört hat, kennt seine energische, ruhige, eindringliche Art; auch sind aus seinem lebhaften Lehrbedürfnis seine Demonstrationsversuche über Wechselstromvorgänge, seine volkstümlichen Darstellungen in der Woche, im Helios, in „Aus der Natur" und in „Die Naturwissenschaften", vor allem aber das zusammen mit Prof. A. Korn bearbeitete Handbuch der Phototelegraphie und Telautographie hervorgegangen. Mitten aus diesem rüstigen Schaffen heraus, das ihn noch in den Schützengräben vor Verdun mit wissenschaftlichen und technischen Fragen beschäftigt sein ließ, hat ihn der Tod gerissen. Ein von rastloser Arbeit erfülltes, von wissenschaftlichem Schwunge getragenes und von technischer Erfindungsfreude angeregtes Leben ist mit ihm dahingegangen.

P. Johannesson.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Frage der isotopen Elemente.

Von K. Fajans.

In einer kürzlich erschienenen interessanten Abhandlung[1]) benutzen G. v. Hevesy und F. Paneth den Begriff der Vertretbarkeit isotoper Elemente, der zu irrtümlichen Vorstellungen über die wahren Beziehungen zwischen den Isotopen Veranlassung geben könnte. Ich möchte deshalb im folgenden die einfache Theorie des chemischen und elektrochemischen Verhaltens der Isotopen entwickeln, die ohne Hinzuziehung eines solchen Begriffes imstande ist alle auf diesem Gebiete bekannten Erscheinungen zu erklären.

1. Löslichkeit der Salze der Isotopen.

Den Kernpunkt der Lehre von den Plejaden bildet die Annahme, daß es Elemente gibt, die bei verschiedenem Atomgewicht und verschiedenen radioaktiven Eigenschaften das gleiche[2]) chemische Verhalten zeigen. Diese Auffassung stützte sich hauptsächlich auf die Tatsache, daß es nicht möglich war, aus einem Gemisch der Isotopen die einzelnen Bestandteile durch chemische Methoden zu isolieren.

Um zu zeigen, welche Schlüsse über die Eigenschaften der Isotopen man aus solchen Trennungsversuchen ziehen kann, sei folgendes Beispiel angeführt. Man hat vielfach versucht zwei Isotopen durch fraktionierte Kristallisation ihrer Salze zu trennen. Man fand aber immer, daß bei Gemischen der verschiedensten ursprünglichen Zusammensetzung nach der Kristallisation das Verhältnis der Isotopen in der festen und flüssigen Phase stets das gleiche ist, wie im ursprünglichen Gemisch. Dies läßt sich nur[3]) dann erklären, wenn man folgende Annahmen macht:

1. Die molare Löslichkeit der Salze der Isotopen ist gleich;

2. alle einander entsprechenden Salze der Isotopen sind im festen Zustande in allen Verhältnissen ineinander löslich, d. h. sie bilden eine lückenlose Mischkristallreihe;

3. die molare Löslichkeit der Mischkristalle ist gleich der der reinen Komponenten.

Aus diesen Annahmen folgte dann auf Grund der von Roozeboom[1]) entwickelten thermodynamischen Theorie der Löslichkeit der Mischkristalle unmittelbar, daß im Gleichgewicht zwischen Mischkristallen und Lösung das Verhältnis der Isotopen zueinander in den zwei Phasen gleich sein muß, d. h., daß die Isotopen durch fraktionierte Kristallisation nicht getrennt werden können.

Man ist jetzt in der Lage derartige Schlüsse direkt experimentell zu prüfen, seitdem es in Bestätigung der Folgerungen von Fajans und von Soddy gezeigt wurde[2]), daß das aus Uranmineralien durch die für Blei üblichen Methoden gewinnbare und in seinem ganzen chemischen Verhalten dem Blei völlig gleichende Element ein anderes Atomgewicht als das gewöhnliche Blei hat. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß dieses in größeren Mengen zugängliche Uranblei ein neues Glied der Bleiplejade in beträchtlichen Konzentrationen enthält, und man ist somit im Stande die Eigenschaften der isotopen Bleisorten direkt mit gewöhnlichen physikalischen und chemischen Methoden miteinander zu vergleichen.

Entsprechende Untersuchungen wurden im hiesigen Institut durch die Prüfung der oben angegebenen Theorie der Löslichkeit der Salze von Isotopen eingeleitet. Von den bisher mit J. Fischler erzielten Resultaten sei folgendes erwähnt. Es wurde die Löslichkeit der Nitrate von zwei Bleisorten verglichen: eines Uranbleies vom Atomgewicht 206,59 und des gewöhnlichen Bleies (207,15). Innerhalb der Fehlergrenzen (kleiner als 1 pro Mille[3])) haben sich die molaren Löslichkeiten der zwei Nitrate als gleich erwiesen.

Auf eine besonders wichtige Konsequenz der

1) Diese Zeitschr. **15**, 797, 1914; Ber. d. D. chem. Ges. **47**, 2784; vgl. auch Wien. Ber. **122**, (IIA), 1037, 1913.

2) Die Frage, ob die chemischen Eigenschaften der Isotopen völlig identisch oder nur außerordentlich ähnlich sind, ist für die folgende Betrachtung belanglos. Es genügt die Feststellung, daß etwa bestehende Unterschiede experimentell nicht nachweisbar sind.

3) Die von v. Hevesy und Paneth erwähnten Adsorptionserscheinungen lassen sich zur Erklärung der Untrennbarkeit der Isotopen bei Kristallisation oder Fällung ihrer Salze nicht heranziehen, wie schon aus der Form der Adsorptionsgleichung folgt, besonders aber nicht in den Fällen, wo die zwei Isotopen in Konzentrationen gleicher Größenordnung auftreten, wie im Falle mancher Ionium-Thoriumpräparate und der Bleisorten.

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. **8**, 504, 1891.

2) Th. Richards u. M. Lembert, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **88**, 429, 1914; K. Fajans, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 449, 1914; O. Hönigschmid, ebenda S. 452; M. Curie, Compt. rend. **158**, 1676, 1914.

3) An der Erhöhung der Genauigkeit wird aus folgendem Grunde noch gearbeitet. Die gleiche molare Löslichkeit der Salze der Isotopen bedingt wegen ihres verschiedenen Molekulargewichts eine verschiedene Dichte der gesättigten Lösung. Wir hoffen auf dieser Grundlage eine sehr einfache und genaue Methode zur relativen Atomgewichtsbestimmung der Isotopen ausarbeiten zu können.

obigen Annahmen sei hier noch hingewiesen. Bringt man eine gesättigte Lösung der Salze der Isotopen in Berührung mit einem Mischkristall, in welchem die Isotopen in anderem Verhältnis als in der flüssigen Lösung sich befinden, so muß ein Austausch stattfinden, bis das Verhältnis der Isotopen in den beiden Phasen gleich geworden ist; erst dann befinden sie sich im Gleichgewicht. Die Einstellung des Gleichgewichtes wird allerdings eine lange Zeit beanspruchen: wenn auch der Ausgleich in der Berührungsfläche fest—flüssig schnell erfolgt, so ist die Erreichung des Gleichgewichtes nur auf dem Wege der langsamen Diffusion in der festen Lösung möglich.

2. Die Isotopen sind thermodynamisch verschieden.

Die oben angedeutete Theorie des Verhaltens der Gemische von Isotopen unterscheidet sich in einem wesentlichen Punkte von der von v. Hevesy und Paneth vertretenen Auffassung. Wir haben die einander entsprechenden Salze zweier Isotopen als zwei unabhängige Stoffe behandelt, die gleiche chemische Eigenschaften (Löslichkeit) besitzen. Die von den genannten Autoren postulierte „Vertretbarkeit" setzt aber mehr als die Gleichheit der chemischen Eigenschaften zweier Stoffe voraus. Das ergibt sich am deutlichsten aus dem Wege, den die Autoren einschlagen, um diese „Vertretbarkeit" zu beweisen. Sie sagen „bei elektrochemischen Vorgängen ist ein Potentialsprung definiert durch die Ionenkonzentration des betreffenden Metalles. Wenn nun zwei Elemente (A und B) vertretbar sind, so muß der Zusatz der Ionen des Elementes B zu denen von A dieselbe Wirkung auf einen Potentialsprung ausüben, als ob das Element A auf die Ionenkonzentration $(A + B)$ erhöht worden wäre". Diese Auffassung ist identisch mit der Annahme, daß ein Gemisch zweier Isotopen chemisch als ein Stoff zu betrachten ist. Denn handelt es sich um zwei Stoffe, so hat nach der elektrochemischen Theorie z. B. metallisches Radium D gegen eine Bleilösung ebensowenig eine bestimmte Potentialdifferenz wie metallisches Zink gegen eine Kadmiumlösung.

Es gibt ein einfaches thermodynamisches Kriterium[1]), das prinzipiell die Frage zu entscheiden vermag, ob für die chemische Massenwirkung ein Gemisch zweier Isotopen als ein oder als zwei Stoffe anzusehen ist: ist die Vermischung zweier Isotopen durch Diffusion (im gasförmigen oder gelösten Zustande) mit Abnahme der freien Energie verbunden, so haben wir es mit zwei Stoffen zu tun, findet dabei keine Änderung der freien Energie statt, so sind sie als ein Stoff zu betrachten.[1])

Um dieses Kriterium auf die Isotopen anwenden zu können, mußte zuerst geprüft werden, ob sie sich freiwillig durch Diffusion mischen, eine Frage, die zwar vom Standpunkte der kinetischen Theorie von vornherein in bejahendem Sinne entschieden wird, jedoch experimentell im Falle der Isotopen noch nicht untersucht wurde.

Zu diesem Zweck führte ich folgenden Diffusionsversuch aus, bei dem eine von K. Jablczynski[2]) beschriebene Anordnung benutzt wurde: zwei Lösungen (je 150 ccm) befinden sich in einem Gefäß nebeneinander, getrennt durch ein vertikales Diaphragma aus Zigarettenpapier. Die erste Lösung enthielt zu Anfang des Versuches Bleichlorid in einer Konzentration 1:140 n., die zweite war 1:1400 n. in bezug auf Bleichlorid und enthielt das Chlorid des Thorium B (Glied der Bleiplejade, Atomgewicht 212) in einer Konzentration ca. 10^{-14} n. Der Versuch sollte nun zeigen, ob das Thorium B aus der Lösung 2 in die Lösung 1 zu diffundieren vermag, trotzdem die Konzentration an Bleiisotopen in der Lösung 1 anfänglich 10mal größer war als in der Lösung 2. Es wurden von Zeit zu Zeit Proben von 5 ccm aus den möglichst weit vom Diaphragma entfernten Teilen der beiden Lösungen abpipettiert, eingedampft und sowohl die Aktivität des Thorium B (im Gleichgewicht mit Thorium C) als der Gehalt an Bleichlorid (durch Wägung) bestimmt. Es zeigte sich, daß in demselben Maße, wie das Bleichlorid aus Lösung 1 in die Lösung 2 überging, das Thorium B in der umgekehrten Richtung diffundierte. Nach drei Tagen war die Konzentration beider Stoffe im ganzen System nahezu ausgeglichen. Da bei der gewählten Versuchsanordnung Störungen durch Konvektionsströme ausgeschlossen waren[3]), beweist dieser Versuch eindeutig, daß sich die Isotopen in ihrer osmotischen Betätigung nicht beeinflussen, und daß sie sich freiwillig durch Diffusion mischen.

Zur Beantwortung der Frage, ob dieser Diffusionsvorgang mit Abnahme der freien Energie verbunden ist, kann man sich wegen

1) Vgl. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik S. 220, 1911.

1) v. Hevesy und Paneth erwähnen dieses thermodynamische Kriterium und geben zu, daß „von diesem allgemeinsten Standpunkt aus betrachtet, isotope Elemente nicht identisch sind". Sie übersehen indessen, daß mit dieser thermodynamischen Ungleichheit ihre Auffassung, die Isotopen „erscheinen chemisch als ein und dasselbe Element" im Widerspruch steht, wie im folgenden gezeigt wird.

2) Journ. chim. phys. 7, 117, 1909.

3) Zum Unterschied von den Versuchen von Jablczynski wurden die Lösungen nicht gerührt.

der Gleichheit der chemischen Eigenschaften der Isotopen der üblichen Hilfsmittel, wie halbdurchlässige Wände oder Lösungsmittel, die die zwei Stoffe in verschiedenem Grade lösen, nicht bedienen. Durch folgende Anordnung, die das verschiedene Atomgewicht der Isotopen ausnützt, — Herr Dr. M. Pólányi hatte die Freundlichkeit mich darauf aufmerksam zu machen — läßt sich indessen der entsprechende Beweis führen.

Zwei Isotopen oder ihre Salze befinden sich in demselben Lösungsmittel gelöst in zwei übereinander liegenden Abteilungen eines Kastens, die durch eine nur für das Lösungsmittel, nicht aber für die gelösten Stoffe durchlässige bewegliche Wand getrennt sind. Das Gleichgewicht stellt sich in diesem System ein, wenn der osmotische Druck in den beiden Abteilungen gleich geworden ist, wobei die Dichten der zwei Lösungen wegen des verschiedenen Molekulargewichtes der gelösten Stoffe verschieden sein werden. Es sei angenommen, daß die dichtere Lösung in der unteren Abteilung sich befindet. Der Kasten soll nun in seinem Schwerpunkt drehbar aufgehängt sein. Entfernt man die trennende Wand (deren Gewicht kann vernachlässigt werden), so verteilen sich, wie soeben gezeigt wurde, die Isotopen gleichmäßig in der ganzen Lösung, der Schwerpunkt des Systems steigt und man kann beim Umkippenlassen des Kastens Arbeit gewinnen. Die freiwillige Vermischung der Isotopen ist also mit der Abnahme von freier Energie verbunden und man muß deshalb die Isotopen als thermodynamisch verschiedene Stoffe betrachten.

3. Elektrochemisches Verhalten der Isotopen.

Mit diesem Resultat läßt sich die von v. Hevesy und Paneth gegebene Deutung ihrer Versuche nicht vereinbaren. Nach diesen Autoren soll ja z. B. metallisches Radium D, in eine Bleilösung gebracht, einen bestimmten Potentialsprung geben. In Wirklichkeit ist ein solches System zunächst elektrochemisch undefiniert. Denn da in der Lösung keine Ionen des Radium D sich befinden, wird dieses Metall ein großes Bestreben haben in Lösung zu gehen, das nach dem Obigen durch die Anwesenheit der Bleiionen nicht beeinflußt wird. Das Radium D der Elektrode wird deshalb ein negatives Potential gegenüber der Lösung annehmen. Andererseits aber werden die Bleiionen der Lösung wegen der ursprünglichen Abwesenheit von Blei in dem Metall ein großes Bestreben haben sich zu entladen, was zu einer negativen Aufladung der Lösung gegenüber dem sich in kleiner Menge ausscheidenden Metall führt. Dieser Zustand kann natürlich nicht bestehen bleiben, und es entsteht ein kurzgeschlossenes galvanisches Element, dessen Anode das metallische Radium D und Kathode das metallische Blei bildet. Der Strom des Elementes, also auch der Vorgang $RaD + Pb^{**} = Pb + RaD^{**}$ wird solange andauern bis der Potentialsprung Pb/Pb^{**} gleich geworden ist dem von RaD/RaD^{**}[1]). Man kann leicht folgern, wann dieser Zustand eintreten wird, und auch das bisherige experimentelle Material über das elektrochemische Verhalten der Isotopen verstehen, wenn man folgende drei Annahmen macht.

1. Die Normalpotentiale der reinen isotopen Metalle sind gleich. Für diese Annahme sprechen außer älteren Versuchen besonders die von Z. Klemensiewicz[2]). Er fand, daß durch fraktioniertes Ausschütteln des Amalgams von Blei und Thorium B mit einer salpetersauren Merkurinitratlösung eine Verschiebung des Mischungsverhältnisses dieser Isotopen nicht erreicht werden kann, und schloß, daß, wenn zwischen ihren Normalpotentialen ein Unterschied bestehen sollte, er höchstens $2 \cdot 10^{-5}$ Volt betragen könne.

2. Die Isotopen sind auch in metallischem Zustande in allen Verhältnissen ineinander löslich. Diese Annahme läßt sich augenblicklich noch nicht direkt beweisen[3]), indessen spricht für sie die Tatsache[4]), daß im allgemeinen Metalle, die einander chemisch nahe stehen, Neigung zur Bildung fester Lösungen zeigen.

3. Die Lösungstension jeder Komponente der festen Lösung ist genau proportional ihrer Konzentration in der festen Lösung.

Auf Grund dieser Annahmen ergibt sich folgende Bedingung für den stabilen Zustand der oben behandelten Potentialsprungbildung. Die zwei isotopen Metalle (RaD und Pb) bilden eine feste Lösung, so daß ihre Lösungstension von deren Konzentration (x und $1-x$) in der festen Lösung abhängt. Es ist also

$$E_1 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{xC}{c_1}$$

und

$$E_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{(1-x)C}{c_2},$$

wo das auf die reinen Metalle sich beziehende C

1) Vgl. M. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, S. 173, 1911.

2) C. R. **158**, 1899, 1914.

3) Durch die Aufnahme des Schmelzdiagramms der zwei Bleisorten wird sie sich prüfen lassen.

4) Vgl. G. Tamman, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 789, 1908.

für beide Isotopen gleich ist und c_1 und c_2 die Ionenkonzentrationen in der Lösung angeben. Nun gilt nach dem Obigen für den stationären Zustand $E_1 = E_2$, woraus folgt

$$\frac{x}{1-x} = \frac{c_1}{c_2}, \qquad (1)$$

d. h., das Verhältnis der Konzentrationen der Isotopen muß in dem Metall gleich dem in der Lösung sein.

Es läßt sich ähnlich wie im Falle der Diffusion zeigen, daß dieser freiwillige Austausch der Isotopen zwischen Metall und Lösung mit Abnahme der freien Energie verbunden ist. Daraus folgt unmittelbar, daß ein Metall A gegen die Lösung der Ionen des mit ihm isotopen Elementes B keine bestimmte Potentialdifferenz hat.

Da die Bedingung (1) bei allen[1]) elektrochemischen Vorgängen erfüllt sein muß, können die Isotopen auf elektrochemischem Wege nicht getrennt werden. Dies wird durch die Erfahrung bestätigt[2]). Nun ist wegen (1)

$$\frac{c_1}{c_1 + c_2} = \frac{x}{1},$$

woraus folgt

$$E_1 = E_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{c_1 + c_2}, \qquad (2)$$

d. h. eine Legierung zeigt gegen die Lösung eines Gemisches von Isotopen den gleichen Potentialsprung, wie jede der reinen Komponente gegen eine Lösung ihrer Ionen, wenn letztere in einer Konzentration sich befinden, die gleich der Summe der Konzentrationen der Ionen der beiden Isotopen im Falle der Legierung ist.

Der von der Theorie geforderte Austausch der Isotopen zwischen Metall und Lösung für den Fall, daß deren Konzentrationen in den zwei Phasen der Bedingung (1) nicht entsprechen, kann für flüssige Amalgamelektroden durch die Versuche von Klemensiewicz (l. c.) als nachgewiesen gelten. Bei festen Metallen wird ein entsprechender Nachweis etwas schwieriger durchzuführen sein, weil ja für die definierte Potentialbildung der Austausch nur in einer sehr dünnen äußeren Schicht des Metalles stattzufinden braucht und die Diffusion aus dem Innern der festen Lösung lange Zeit in Anspruch nimmt.

1) Mögliche Ausnahmen vgl. 4b.

2) W. Metzener, Ber. d. D. chem. Ges. **46**, 982, 1913; F. Paneth und G. v. Hevesy, Wien. Ber. **122** (II A), 998, 1913; A. Fleck, J. Chem. Soc. **103**, 1052, 1913.

4. Deutung der Versuche von v. Hevesy und Paneth.

Es seien nun die von v. Hevesy und Paneth als Beweis für die elektrochemische „Vertretbarkeit" der Isotopen angeführten Versuche vom Standpunkte der obigen Betrachtungen diskutiert.

a) Zersetzungsspannung von Radioelementen. Es wird gezeigt, daß das zur Wismutplejade gehörende Radium E aus einer 10^{-9} n-Lösung durch Elektrolyse erst dann in größeren Mengen ausgeschieden wird, wenn der Potentialsprung Metall/Lösung $-0{,}24$ Volt (gegen die Kalomel-Elektrode) beträgt. Ist indessen die gleich konzentrierte Lösung des Radium E 10^{-4} n. in bezug auf Wismutnitrat, so findet die flotte Abscheidung des Radium E schon bei $-0{,}14$ Volt statt. Derselbe Effekt wäre zu erwarten, wenn die Lösung 10^{-4} n. in bezug auf Radium E statt auf Wismut wäre, so daß es den Anschein hat, als ob der Potentialsprung *RaE*-Metall/Lösung nur von der Gesamtkonzentration der Wismutisotopen in der Lösung abhängen würde. In Wirklichkeit rührt aber diese Verschiebung der Zersetzungsspannung daher, daß die Beschaffenheit des sich ausscheidenden Metalls in den zwei Versuchen eine andere ist. Bei der wismutfreien Lösung wird das reine Radium E abgeschieden, während bei der wismuthaltigen eine feste Lösung von Radium E in Wismut zur Ausscheidung kommt, in der das Verhältnis der zwei Bestandteile nach dem Obigen gleich dem in der Lösung, also 10^{-5} zu 1 ist. Das metallische Radium E befindet sich also in sehr verdünntem Zustand und seine Lösungstension ist 10^5mal kleiner als die des reinen Metalls. Es ist klar, daß dies auf die Zersetzungsspannung dieselbe Wirkung hat, als ob das reine Metall sich aus einer 10^5mal konzentrierteren Lösung von Radium E abscheiden würde[1]). — Bei dieser Überlegung ist vorausgesetzt worden, daß das aus wismutfreier Lösung in äußerst kleiner Menge sich abscheidende Radium E elektrochemisch wie massives Wismut sich verhält. In Wirklichkeit wird dies wohl kaum streng zutreffen, denn eine einfache Rechnung zeigt, daß wenn das ganze, in den 25 ccm der 10^{-9} n-Lösung vorhandene Radium E auf der Kathode (Oberfläche 1 qcm) abgeschieden wird, das Metall in einatomiger Schicht (Radius des Atoms 10^{-8} cm) nur ca. $^1/_{200}$ der Oberfläche bedeckt. Das Vor-

1) Nach dieser Auffassung müßte die Beeinflussung der Zersetzungsspannung eines Radiumelementes nicht nur durch Zusatz des Hauptelementes seiner Plejade (vgl. K. Fajans und P. Beer, Ber. d. D. chem. Ges. **46**, 3486, 1913) bewirkt werden, sondern auch durch irgendein anderes Element, mit dem das Radiumelement in metallischem Zustand feste Lösungen zu bilden vermag.

handensein einer wenn auch unscharfen Zersetzungsspannung und die ungefähre Übereinstimmung der Zahlenwerte mit der Theorie scheint aber zu zeigen, daß das Verhalten einer solchen Schicht von dem des massiven Metalls nicht weit entfernt ist. Vielleicht erfolgt die Abscheidung in größeren Anhäufungen der Atome an einzelnen Stellen der Oberfläche der Metallelektrode.

b) Abscheidung unterhalb der Zersetzungsspannung. Die Verfolgung dieser Erscheinung mit Hilfe der Radioelemente könnte von großem Wert für die Aufklärung der Beschaffenheit und des elektrochemischen Verhaltens unzusammenhängender Metallschichten sein[1]). Nach der üblichen Vorstellung findet unterhalb der Zersetzungsspannung die Abscheidung nur soweit statt, bis das in unzusammenhängender Schicht abgeschiedene Metall den Bruchteil k der Lösungstension des massiven Metalls erlangt, bei welchen $E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{kC}{c}$ gerade dem an der Elektrode herrschenden Potentialsprung gleich wird. Würde man nun die bei verschiedenen Werten von E sich abscheidenden Mengen des Radioelementes bestimmen, so könnte man erfahren, in welcher Weise k von dieser Menge abhängt. Was nun die uns hier besonders interessierende Abscheidung von Gemischen von Isotopen anbelangt, so ist es klar, daß falls man unterhalb der Zersetzungsspannung nicht mit zusammenhängenden Schichten zu tun hat, sondern mit auf der Oberfläche der Metallelektrode zerstreuten Atomen, von der Bildung fester Lösungen zwischen den Isotopen nicht die Rede sein kann. Die Isotopen müssen deshalb in ihrer Abscheidung voneinander unabhängig sein. Mit dieser Forderung scheint ein Versuch von v. Hevesy und Paneth (vgl. S. 803) in Übereinstimmung zu sein. Sie fanden, daß die Menge des sich anodisch abscheidenden Thorium B aus einer $5 \cdot 10^{-12}$ n-Lösung bei + 0,4 Volt unabhängig ist davon, ob mit bleifreier oder mit 10^{-7} n. Bleilösung gearbeitet wird. Die noch offene Frage, ob bei diesen Abscheidungen die Isotopen untrennbar sind, hängt davon ab, ob k der ausgeschiedenen Menge proportional ist[2]).

Dieser Deutung der Abscheidung unterhalb der Zersetzungsspannung scheint die Tatsache zu widersprechen, daß, wie v. Hevesy und Paneth zeigen, durch höhere Bleikonzentrationen (10^{-5} bis 10^{-3} n) die Abscheidung von Thorium B stark herabgesetzt wird. Man hat aber bei diesen Versuchen wahrscheinlich nicht mehr mit Gleichgewichtszuständen zu tun; denn wie die Autoren bemerken, vermag die bei diesen Konzentrationen angewandte Stromstärke während der Versuchszeit nur einen ganz verschwindenden Bruchteil der vorhandenen Bleiionen zur Ausfällung zu bringen. Es wäre verfrüht, eine erschöpfende Erklärung dieser Erscheinungen zu versuchen, ehe nicht ein ausgedehnteres unter obigen Gesichtspunkten gesammeltes experimentelles Material vorliegt.

c) Direkte Messung einer *RaD*-Superoxydkette. Diese besonders interessanten Versuche zeigen, daß ein mit Bleisuperoxyd bedeckter Draht in eine *RaD*-Lösung getaucht, das gleiche Potential gibt, wie ein mit *RaD*-Superoxyd bedeckter Draht in derselben Lösung. Weiterhin wird besonders großes Gewicht auf die Feststellung gelegt, „daß der Zusatz von Bleiionen zur *RaD*-Nitratlösung auf den Potentialsprung des *RaD*-Superoxyds vollkommen dieselbe Wirkung ausübt, die nach der Nernstschen Theorie die *RaD*-Ionen (und nur diese) haben sollten". Wie schon früher auseinandergesetzt, sind diese Folgerungen nicht stichhaltig, denn wegen der selbständigen osmotischen Betätigung der Isotopen besitzt Bleisuperoxyd gegenüber einer *RaD*-Lösung keine definierte Potentialdifferenz. Diese wertvollen Versuche lassen sich aber ungezwungen durch die Annahme erklären, daß nach dem Eintauchen von Bleisuperoxyd in eine *RaD*-Lösung oder von *RaD*-Superoxyd in eine Bleilösung zuerst ein Austausch von Blei- und *RaD*-Atomen zwischen Elektrode und Elektrolyt stattfindet, bis die Potentialsprünge der beiden Komponenten gleich geworden sind. Nun zeigen die Versuche, daß der sich einstellende Potentialsprung der festen Lösung in Übereinstimmung mit der Gleichung (2) bei gegebener Gesamtkonzentration der Lösung an Bleiisotopen derselbe ist, unabhängig davon, ob das Superoxyd ursprünglich aus dem einen oder dem anderen Element besteht. Sie sprechen deshalb zugunsten der dieser Gleichung zugrunde liegenden Annahmen, nämlich, daß die beiden reinen Superoxyde gegen die Lösungen dér entsprechenden Ionen (innerhalb der Versuchsfehler von mehreren Millivolt) gleiche Potentiale besitzen und daß die Superoxyde in festem Zustande in allen Verhältnissen ineinander löslich sind. Es wird wohl möglich sein, in diesem Falle den von der Theorie geforderten Austausch[1]) der Isotopen zwischen den zwei

1) A. Overbeck, Wied. Ann. 31, 337, 1887.
2) Vgl. dazu K. F. Herzfeld, diese Zeitschr. 14, 29, 1913.

1) Möglicherweise hängt mit diesem Austausch die von v. Hevesy und Paneth erwähnte Erscheinung zusammen, daß bei den *RaD*-Superoxydelektroden die Einstellung des konstanten Elektrodenpotentials einige Zeit erfordert.

Phasen nachzuweisen. Dann wird als Hauptresultat dieser Versuche die Bestätigung der Gleichungen (1) und (2) anzusehen sein. Die von v. Hevesy und Paneth erstrebte Entscheidung der Frage, ob die chemischen Eigenschaften der Isotopen völlig identisch oder nur außerordentlich ähnlich sind, vermögen indessen diese Versuche ebensowenig herbeizuführen, als andere auf diesem Gebiete vorliegenden Erfahrungen.

Schlußfolgerungen.

1. Den obigen Betrachtungen wurde die Voraussetzung zugrunde gelegt, daß sowohl die Isotopen als Elemente, wie auch alle einander entsprechenden Verbindungen der Isotopen in festem Zustande ineinander in allen Verhältnissen löslich sind.

2. Daraus und auf Grund der teilweise experimentell schon gut begründeten Annahme, daß die chemischen Eigenschaften (Normalpotential, molare Löslichkeit) der Isotopen und ihrer Verbindungen gleich sind, läßt sich das Verhalten der Gemische von Isotopen bei elektrochemischen Vorgängen oder bei Kristallisationen ihrer Salze ohne weiteres ableiten.

3. Das Hauptresultat ist, daß bei den genannten Vorgängen[1]) im Gleichgewicht zwischen mehreren Phasen die Mengen der Isotopen in allen Phasen in gleichem Verhältnis zueinander stehen müssen, woraus die Untrennbarkeit der Isotopen folgt.

4. Es wird im Falle des Thorium B und des Bleies gezeigt, daß die Isotopen sich freiwillig durch Diffusion mischen. Es wird also die osmotische Betätigung eines Elementes durch die Anwesenheit seiner Isotopen nicht beeinflußt.

5. Eine von M. Pólányi angestellte Überlegung beweist, daß bei dieser Vermischung eine Abnahme der freien Energie stattfindet.

6. Daraus folgt, daß die Isotopen in ihrer chemischen Massenwirkung als unabhängige Bestandteile zu betrachten sind. Streng genommen darf man also das Massenwirkungsgesetz, die Nernstsche Formel usw. nur auf jedes Plejadenglied getrennt anwenden.

7. Wenn die Bedingungen 1 und 3 erfüllt sind, kommt man allerdings zu richtigen Resultaten, wenn man bei Anwendung der genannten Formeln ein Gemisch von Isotopen als ein Element betrachtet und als seine Konzentration in jeder Phase die Summe der Konzentrationen aller Isotopen ansieht, wie z. B. die Gleichung (2) zeigt.

8. Diese algebraische Übereinstimmung berechtigt indessen durchaus nicht zu dem Schlusse, daß die Isotopen völlig vertretbar sind. Dies wäre nur dann der Fall, wenn es möglich wäre, in einem im Gleichgewicht befindlichen System einen Teil der Atome eines Elementes durch Atome seiner Isotopen in einer Phase zu ersetzen, ohne dabei die Zusammensetzung der anderen Phasen zu ändern. Da dies nach 3. nicht möglich ist, so liegt auch zur Änderung des Begriffes der chemischen Individualität kein Grund vor.

Karlsruhe i. B., Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

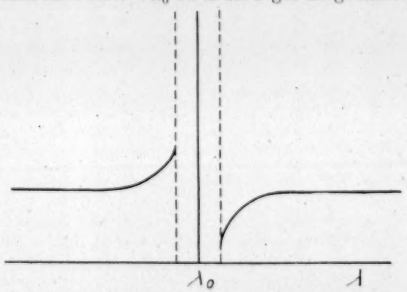
(Eingegangen 4. November 1914.)

1) Auf andere Erscheinungen soll erst näher eingegangen werden, nachdem ein genaues experimentelles Material gesammelt ist.

Zur Theorie der Lippmannschen Farbenphotographie[1]).

Von K. Försterling.

Die folgenden Betrachtungen bilden eine Ergänzung zu meinen früheren Arbeiten über dieses Thema. Sie beziehen sich in erster Linie auf einige Versuche von Herrn Kirillow[2]), welche sich auf die Phase des Lichtes, welches eine Lippmannplatte durchsetzt hat, und ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge beziehen. In den Gang eines Strahles der Jaminschen Interferentialrefraktometer-Anordnung wurde eine Lippmannplatte, welche mit monochromatischem Licht (λ_0) aufgenommen war, eingeschaltet; zum Schluß wurde das Licht spektral zerlegt. Die schwarzen Interferenzstreifen zeigten dann nahe bei $\lambda = \lambda_0$ die in der Figur dargestellten



Ausbiegungen. Die Geschwindigkeit des Lichtes in der Lippmannplatte scheint also in der Nähe von λ_0 eine anormale Dispersion zu haben. Ganz nahe bei $\lambda = \lambda_0$ verbot die geringe Intensität die Feststellung des Verlaufs der Streifen. Wir werden unsere Entwicklungen also ebenfalls

1) Nachtrag zu meinen Abhandlungen: diese Zeitschr. **14**, 265. 1913; **15**, 225, 1914.

2) E. Kirillow, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. **43**, Phys. T. 405. 1911.

auf solche Stellen des Spektrums beschränken dürfen, welche nicht in der ganz unmittelbaren Nachbarschaft von λ_0 liegen.

Denn für $\lambda = \lambda_0$ haben wir nur bei Voraussetzung eines nicht verschwindenden ν' (d. h., daß die Intensität der periodischen Schwärzungen von der Glasseite her allmählich abnimmt) unsere Annäherungsmethode verwerten können; bei rein periodischen Schwankungen der Dielektrizitätskonstante versagt sie in der unmittelbaren Nähe von λ_0. Wie es nach den Mikrophotogrammen von H. Lehmann den Anschein hat, ist diese Voraussetzung in vielen Fällen berechtigt, namentlich wenn es sich um Aufnahmen von Naturfarben handelt. Andererseits kommen doch Fälle vor, bei denen ν' verschwindend klein sein muß. So gibt z. B. Wood in seiner Physikalischen Optik an, Photogramme mit 250 Lamellen bei Belichtung mit der grünen Quecksilberlinie erhalten zu haben. In diesem Falle sind die optischen Eigenschaften der Platte mit unserer Annäherung bei λ_0 nicht abzuleiten. Daher mag hier eine Bemerkung Platz finden, wie man vielleicht von der Größenordnung der reflektierten Amplitude eine Vorstellung erhalten kann.

Die strenge Gleichung für ψ_- ist bei Voraussetzung senkrechter Inzidenz:

$$-i\nu\frac{\varphi(z)}{\xi_0} = -2i\nu\xi_0\psi(z)\left|1+\frac{\psi(z)}{2}\right| + \frac{d\psi(z)}{dz}.$$

Wir wollen nun annehmen, wir kennten $\psi(z)$ in Annäherung; so werden wir für ein hinreichend kleines Intervall der Schicht in dem Faktor $\{1+\psi(z)\}$ für ψ einen komplexen Mittelwert $\overline{\psi}$ setzen können. Wenn

$$\varphi(z) = \left\{A - \frac{A}{2}\left(e^{+i\nu_0 z} + e^{-i\nu_0 z}\right)\right\}$$

ist, so wird:

$$\psi_-(z) = \frac{A}{{n_2}^2} + \frac{2\pi A}{\lambda}\left|\frac{e^{+\frac{4\pi i z}{\lambda_0}}}{4\pi\left(\frac{1+\overline{\psi}/2}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right)} - \frac{e^{-\frac{4\pi i z}{\lambda_0}}}{4\pi\left(\frac{1+\overline{\psi}/2}{\lambda} + \frac{1}{\lambda_0}\right)}\right|$$

und für $\lambda = \lambda_0$ wird:

$$\psi_-(z) = \frac{A}{{n_2}^2} + \frac{2\pi A}{\lambda}\left|\frac{e^{+\frac{4\pi i z}{\lambda_0}}}{2\pi\overline{\psi}/\lambda} - \frac{e^{-\frac{4\pi i z}{\lambda_0}}}{4\pi\left(2/\lambda_0 + \frac{\overline{\psi}/2}{\lambda_0}\right)}\right|$$

also ψ_- jedenfalls von der Ordnung $\sqrt{A}$.

Während also bei hinreichend großem ν' die reflektierte Amplitude proportional der bei der Belichtung vorhandenen Intensität ist, entspricht (bis auf Glieder höherer Ordnung) im Grenzfall rein periodischer Variationen von ε die reflektierte Amplitude der belichtenden Amplitude. Die Farbenwiedergabe ist also in diesem Fall in dieser Hinsicht getreu. Wie erwähnt, zeigen aber gerade Mischfarbenaufnahmen, bei denen eine genaue Proportionalität von ψ^2 mit A erwünscht wäre, ein ziemlich grosses ν', gehören also zum ersten Fall.

Wir wenden uns nunmehr zu den Beobachtungen des Herrn Kirillow; wir wollen — wohl entsprechend den Tatsachen — annehmen, daß seine mit monochromatischem Licht hergestellten Platten sehr viele Lamellen und damit verschwindendes ν' besaßen, und auf die Diskussion in allernächster Nähe von λ_0 verzichten, zumal hier die Beobachtungen fehlen.

Unter der Annahme kleiner φ und ψ hatten wir für die durchgegangene Amplitude gefunden:

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E}\, e^{-i\nu\int u(z)\,dz},$$

wobei

$$u(z) = \sqrt{\varepsilon(z)}.$$

In dieser Annäherung zeigt sich keine irgend welche Besonderheit bei $\lambda = \lambda_0$. Indessen war bei den Platten von Herrn Kirillow die Annahme kleiner ψ sicher recht schlecht erfüllt. Es war nämlich im Maximum ungefähr:

$$I_r/I_2\left(=\frac{1}{4}{\psi_1}^2\right) = 0{,}75$$

und demgemäß werden Glieder von der Ordnung ψ^2 auch in einiger Entfernung von λ_0 bei der Beobachtung des durchgegangenen Lichtes sicher noch eine beobachtbare Wirkung gehabt haben. Wir werden fragen, ob die Berücksichtigung dieser Glieder das Verhalten der Platten erklärt.

Wir beschränken uns auf senkrechte Inzidenz und erhalten:

$$\mathfrak{D} = \frac{1+\frac{1}{2}\psi_1' + \frac{1}{2}\psi_2'}{1+\frac{1}{2}\psi_1+\frac{1}{2}\psi_2'+\frac{1}{4}\psi_1\psi_2'}\, e^{-i\nu\int_{z_1'}^{z_2'}\xi_0(1+\psi_-(z))\,dz}\,\mathfrak{E}.$$

Hierbei ist ψ in ähnlicher Weise wie es bei der Betrachtung des reflektierten Lichtes geschehen ist, bis auf quadratische Glieder zu berechnen.

Wir werden wieder

$$\sqrt{\varepsilon(z)} = \xi_0\left(1+\frac{1}{2}\frac{\varphi(z)}{{\xi_0}^2} - \frac{1}{8}\frac{\varphi^2(z)}{{\xi_0}^4}\right) = n(z)$$

setzen. Nun ist

$$-\frac{1}{2}iv\frac{\psi(z)}{\xi_0}=-iv\xi_0\psi_-(z)+\frac{1}{2}\frac{d\psi}{dz}-iv\xi_0\frac{\psi_-^2(z)}{2}$$

$$+\frac{1}{8}iv\frac{\psi^2(z)}{\xi_0^3}=-\frac{1}{2}\psi_-(z)\frac{d\psi_-(z)}{dz}+\frac{1}{8iv\xi_0}\left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2+iv\xi_0\frac{\psi_-^2(z)}{2}.$$

Daher findet man für den Exponenten:

$$-iv\int_1^2 n(z)dz+\frac{1}{2}\psi\Big|_1^2+\frac{1}{4}\psi^2\Big|_1^2-\frac{1}{8iv\xi_0}\int_1^2\left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2dz,$$

und in unserer Annäherung wird:

$$\mathfrak{D}=Pe^{-iv\int_{z_1}^{z_2}\left(n(z)+\frac{\Delta^2\xi}{4}\frac{1\lambda_0^2}{1\lambda^2-1\lambda_0^2}\right)dz},$$

wobei

$$P=\frac{1+\frac{1}{2}\psi_1'+\frac{1}{2}\psi_2'}{1+\frac{1}{2}\psi_1+\frac{1}{2}\psi_2'+\frac{1}{4}\psi_1\psi_2'}e^{-\frac{\Delta^2}{2\pi\lambda_0}\left(\frac{e^{+8\pi il/\lambda_0}}{(1\lambda-1\lambda_0)^2}+\frac{e^{-8\pi il/\lambda_0}}{(1\lambda+1\lambda_0)^2}\right)+\psi_-\Big|_1^2+\psi_-^2\Big|_1^2},$$

wenn l die Dicke der Schicht bedeutet.

Da ψ und ψ^2 sich aus einer Konstanten + einem periodischen Gliede zusammensetzen, so bleibt P ungeändert, wenn man die Schicht um hl/λ_0 (h eine ganze Zahl) ändert; P hängt nur von der Phase, mit der die lamellare Struktur beginnt und aufhört, ab. Es repräsentiert also eine Art Oberflächenwirkung. Auch P wird in der Nähe von λ_0 einen anormalen Verlauf zeigen; aber so lange die Glieder mit den relativ großen Faktoren $(1/\lambda - 1/\lambda_0)^2$ überwiegen, wird die Phase zu beiden Seiten von λ_0 in demselben Sinne geändert erscheinen.

Indem man an Platten mit sehr zahlreichen Lamellen beobachtet, kann man die Wirkung der Exponentialgröße gegenüber P beliebig steigern. Im Gegensatz zu dem Ergebnis der ersten Annäherung, welche die reziproke Geschwindigkeit zu $\sqrt{\varepsilon(z)}$ ergab und damit einen normalen Verlauf der Geschwindigkeit in der Abhängigkeit von λ, erhalten wir jetzt:

$$\sqrt{\varepsilon(z)}+\frac{2\Delta^2}{\xi_0^2}\frac{1\lambda_0^2}{1\lambda^2-1\lambda_0^2}.$$

Der zweite Term stimmt nahezu mit den entsprechenden Ausdrücken der Dispersionstheorie im durchsichtigen Gebiet überein. Er verlangt durchaus denselben Verlauf der Dispersionskurven, wie ihn Herr Kirillow beobachtet hat; insbesondere müssen die Ausbiegungen der Interferenzstreifen zu beiden Seiten von λ_0 nach der entgegengesetzten Seite erfolgen wie es der beobachteten Figur tatsächlich entspricht.

Danzig-Langfuhr, 12. November 1914.

(Eingegangen 16. November 1914.)

Versuche mit sehr harten X-Strahlen.

Aus dem Laboratorium der Veifa-Werke (Direktor Friedrich Dessauer) Frankfurt a/M.

Vorbemerkung von Friedrich Dessauer.

Zunächst verweise ich auf meine vorläufige Mitteilung über radiumähnliche X-Strahlung in dieser Zeitschrift **15**, 739, 1914.

Es ist bekannt und geht aus den früheren Arbeiten meines Instituts hervor, daß wir unsere Ziele nach medizinischen Problemen orientieren. Denn der medizinischen Auswertung physikalischer Erkenntnisse ist unser Laboratorium gewidmet. Das Grundproblem der folgenden Arbeiten ist kein geringeres als die Heilung des Krebses. Auf welche Weise diese Aufgabe uns zu unseren Versuchen zwang, muß an anderer Stelle nachgelesen werden[1]).

In der nunmehr geplanten Artikelserie sollen die hauptsächlichen hier oder gemeinsam mit befreundeten Universitätsinstituten gemachten Untersuchungen veröffentlicht werden, soweit sie physikalisch interessieren. Gemäß der bei mir eingeführten Arbeitsmethode der gemeinsamen Beratung bedeutet die Publikation einer Arbeit durch einen von uns nicht, daß er sie allein ausgeführt hat, in den meisten Fällen aber, daß er einen wichtigen Anteil an ihr hat.

Absorption der sehr harten X-Strahlen von B. Winawer.

Es ist vor kurzem darauf hingewiesen worden[2]), daß in einer stark evakuierten „harten"

1) Vgl. Dessauer: Homogenstrahlungslehre „Strahlentherapie", Heft 1, Band V, 1914, ferner das Buch: Radium, Mesothorium und harte X-Strahlung 1914 (dess. Verf.), Verlag Otto Nemnich, Leipzig.

2) F. Dessauer, diese Zeitschr. **15**, 739, 1914.

Röntgenröhre bei passender Erregung eine ultra-penetrante X-Strahlung auftritt, deren Durchdringungsvermögen nicht mehr weit von dem der harten Gamma-Strahlung entfernt ist. Ich habe anläßlich einer größeren Arbeit die Absorption dieser im folgenden mit $X\gamma$ bezeichneten Strahlen in verschiedenen Metallen näher untersucht. Die Versuche zeigten, daß die $X\gamma$-Strahlung sich besonders gut zum Studium der Absorption und der hier vorkommenden Gesetzmäßigkeiten eignet, denn sie bildet ein enges Spektralgebiet, welches sich durch passende Filter beinahe vollkommen abtrennen läßt. Einen Beweis dafür liefern folgende Beobachtungen.

Filtrierte man die Strahlung einer harten Röntgenröhre (es wurden ca. 30 Röhren untersucht) durch 1 mm Blei, so zeigte sie einen Massenabsorptions-Koeffizienten[1] $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)$ in Aluminium gleich (im Mittel) 0,15. Wurde die Strahlung noch weiter filtriert, über 2 bis 3 mm Blei, so änderte sich der Koeffizient nicht mehr wesentlich. Auch eine Steigerung der Erregung, die in weiten Grenzen variiert wurde, sowie Härtung der Röhre blieben ohne Einfluß.

Untersuchte man dagegen eine weichere Röhre, so konnte man feststellen, daß sogar bei der stärksten Erregung ihre Strahlung das 1 mm Blei gar nicht zu durchdringen vermag und daß nur in besonderen Fällen (bei den Röhren, die wir als weich-hart bezeichneten) durch Steigerung der Belastung eine penetrante Strahlung wahrnehmbar wird, die, auch durch 1 mm Blei filtriert, intensiv bleibt. Ihr Koeffizient $\frac{\mu}{\varrho}$ für Aluminium ist dann aber wieder $= 0{,}15$ (im Mittel) und ändert sich wenig bei weiterer Filtration.

Es wird danach in jedem Falle aus dem Röntgenspektrum der Röhre durch 1 mm Blei ein kurzwelliger Teil ausgesondert, welcher einen beinahe konstanten und von weiterer Filtration sowie von der Erregung unabhängigen Absorptionskoeffizienten aufweist, also ein annähernd homogenes Strahlenbündel.

Auf dieses Strahlenbündel beziehen sich die weiter unten angegebenen Messungen. Die Untersuchung geschah mit Hilfe eines Blattelektroskops, wie es von Rutherford für die γ-Messungen der Radiumpräparate vorgeschlagen wurde. Die Ionisierungskammer bildete ein Messingkasten von 1 Liter Inhalt, der innen mit Blei (4 mm dick) ausgekleidet war, um die Sekundärstrahlung abzuhalten. In der Vertikalachse des Kastens befand sich ein mit Bernstein isolierter Stift, an welchem das Aluminiumblättchen angeklebt war. Die der Röhre zugewandte Vorderwand des Kastens trug kein Blei und bestand nur aus 1 mm dickem Messingblech. Vor diese Wand wurden die verschiedenen Meßfilter in Schichtdicken von 1—10 mm (Plattengröße 15×15 cm) gestellt. Bei den Versuchen mit sehr teuren Elementen, wie Platin und Gold, wurde als Schirm ein dickes Bleiblech (5 mm) benutzt, in dem sich ein Fenster von $2{,}5\times2{,}5$ cm befand. Das Fenster wurde mit Platin bzw. Gold verdeckt. Das 5 mm dicke Blei läßt von der $X\gamma$-Strahlung keine meßbare Intensität durch, so daß nur die Strahlen, welche durch das Fenster einfielen, in die Ionisierungskammer eindringen konnten. Ein größeres Fenster (5×5 cm) benutzte man für die Metalle, welche nur in diesen Dimensionen zur Verfügung standen (z. B. Wismut, Graphit, Magnesium, bei späteren Versuchen auch Platin und Gold). Die Röntgenröhre selbst war durch Blei oder Bleigas so abgeschirmt, daß die Strahlen nur in einem Bündel zum Meßapparat gelangen konnten.

Die Entladung des Elektroskops beobachtete man durch ein im Abstand von $1^1/_2$—2 m aufgestelltes Fernrohr.

Gemessen wurde die Absorption in folgenden Elementen: Kohle (Graphit), Aluminium, Magnesium, Eisen, Kupfer, Antimon, Zink, Kadmium, Silber, Zinn, Platin, Gold, Blei, Wismut.

Jede Messung erforderte etwa 20 bis 30 Einzelbeobachtungen: Es wurde die Zeit festgestellt, in welcher das Blättchen des Elektroskops einen bestimmten Skalenteil durchwandert, einmal, wenn das Meßfilter vor die Wand des Elektroskops gestellt ist und dann, wenn das Meßfilter weggenommen wird. Der Koeffizient ergibt sich aus der Beziehung:

$$I = I_0\, e^{-\mu d}. \qquad (1)$$

(I_0 und I die Intensität oder die reziproke Zeit vor und nach der Einschaltung des Meßfilters, d Schichtdicke des Meßfilters, μ der Absorptionskoeffizient[1]).

Bei den stark absorbierenden Elementen, wie Gold und Platin, wurde auch ein anderes Verfahren angewandt. Man stellte sich aus Zink, welches sorgfältig auf seine Absorption

1) Um Verwechslungen zu vermeiden, bezeichnen wir im folgenden den Absorptionskoeffizienten μ, dividiert durch die Dichte ϱ des Materials, also den Ausdruck $\frac{\mu}{\varrho}$, als Massenabsorptions-Koeffizienten.

1) Der Normalrückgang war so klein, daß er gegenüber anderen Fehlerquellen meistens zu vernachlässigen war.

untersucht worden war, ein Meßfilter her, dessen Schichtdicke man so abgepaßt hatte, daß sie dem Platin- bzw. Goldfilter äquivalent war, d. h. die Intensität der Strahlung auf beinahe denselben Betrag reduzierte. Der Koeffizient ergab sich dann aus der Beziehung

$$(\mu \cdot d)_{Pt} - (\mu \cdot d)_{Zn} = \lg\left(\frac{I_{Zn}}{I_{Pt}}\right) \cdot \frac{1}{\lg e}$$

(μ der Absorptionskoeffizient, d Schichtdicke, I Intensität, e Basis der Logarithmen).

Die Formel ist aus der Beziehung (1) leicht abzuleiten.

Die für die Koeffizienten gefundenen Zahlen (Mittelwerte aus drei bis fünf unabhängigen Versuchsreihen), sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

1 Element	2 Dichte ϱ	3 Abs.-Koeff. μ in cm^{-1}	4 $\frac{\mu}{\varrho}$	5 Ordnungszahl des Elementes	6 Atomgewicht	7 Bemerkungen
1. Graphit	2,25	0,18	0,08	6	12,0	1. Gruppe
2. Magnesium	1,7	0,33	0,19	12	24,3	
3. Aluminium	2,7	0,39	0,15	13	27,1	$\frac{\mu}{\varrho}$ (Mittel) = 0,14
4. Eisen	7,8	3,4	0,44	26	55,8	2. Gruppe
5. Kupfer	8,9	5,4	0,61	29	63,6	
6. Zink	7,1	4,9	0,66	30	65,4	$\frac{\mu}{\varrho}$ (Mittel) = 0,57
7. Silber	10,5	19,4	1,85	47	107,9	3. Gruppe
8. Kadmium	8,6	14,4	1,67	48	112,4	
9. Zinn	7,3	13,7	1,88	50	119,0	$\frac{\mu}{\varrho}$ (Mittel) = 1,85
10. Antimon	6,6	13,1	1,98	51	120,2	
11. **Platin**	**21,4**	**77,0**	**3,6**	**76**	**195,2**	4. Gruppe
12. Gold	19,2	61,2	3,17	79	197,2	
13. **Blei**	**11,3**	**29,6**	**2,62**	**82**	**207,1**	$\frac{\mu}{\varrho}$ (Mittel) = 3,2
14. Wismut	9,8	32,3	3,3	83	208,0	

In der Kolumne 2 sind die Dichten, in 3 die Absorptionskoeffizienten in cm^{-1} angegeben. Der Vergleich der beiden Kolumnen zeigt, daß der Absorptionskoeffizient im allgemeinen mit der Dichte des Materials steigt, wie das für Röntgenstrahlen und auch für die γ-Strahlung längst festgestellt wurde. Doch zeigen die Zahlen keinen regelmäßigen Gang. Zink und Zinn unterscheiden sich z. B. nur wenig in der Dichte (7,1 und 7,3). Die Koeffizienten μ sind dagegen weit voneinander entfernt (4,9 für Zink und 13,7 für Zinn).

Viel deutlicher und ausgeprägter wird der Gang der Zahlen, wenn man für jedes Element seinen Massenabsorptionskoeffizienten $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)$ berechnet (Kolumne 4 und 7. In der letzteren sind benachbarte Elemente in Gruppen vereinigt und für jede Gruppe der Mittelwert für $\frac{\mu}{\varrho}$ angegeben.)

Die Größe $\frac{\mu}{\varrho}$ ist für die harte γ-Strahlung der Radiumpräparate mit geringen Abweichungen konstant für alle Materialien und gleich 0,04[1]).

Für die $X\gamma$-Strahlung ist, wie die Kolumnen 4 und 7 zeigen, $\frac{\mu}{\varrho}$ variabel, und zwar ist ein deutliches Anwachsen dieses Koeffizienten feststellbar. Für Aluminium ist $\frac{\mu}{\varrho} = 0{,}15$, für Gold $= 3{,}2$. Ein Vergleich der Kolumnen 4 und 5 lehrt, daß der Massenabsorptions-Koeffizient $\frac{\mu}{\varrho}$ stetig mit der Ordnungszahl (oder auch mit dem Atomgewicht) des untersuchten Elementes wächst.

Die Tabelle zeigt den Wert $\frac{\mu}{\varrho}$ für Platin nur unwesentlich größer als den entsprechenden für das benachbarte Gold oder Wismut. Bei den besonders angestellten Versuchen erwies sich, daß auch diese kleine Abweichung nicht auf Selektivität zurückzuführen ist. Es gelang neuerdings eine Röhre herzustellen, welche die ultraharte Strahlung $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right.$ für Aluminium $\left. = 0{,}15\right)$ aussendet, trotzdem die Antikathode kein Platin enthält. Eine mit dieser Röhre ausgeführte Messung ergab für das Verhältnis der Koeffizienten den Wert

1) Vgl. die Tabelle in Rutherford, „Radioaktive Substanzen".

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Pt} = 1{,}19$$
$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Au}$$

fast genau denselben, wie in dem Falle der Platinantikathode[1]).

In der Gruppe der Schwermetalle stellt auch Blei einen besonderen Fall dar. Der Wert $\frac{\mu}{\varrho}$ für Blei ist anormal klein (2,6 gegen 3,2 als Mittel für die 4. Gruppe, Kolumne 7). Die Abweichung erklärt sich durch den Umstand, daß auch bei dieser Messung Blei als Hauptfilter verwendet wurde. Es tritt hier wahrscheinlich die Erscheinung zu Tage, welche auch bei der γ-Strahlung beobachtet wird: Der Absorptionskoeffizient im Blei nimmt stark ab, wenn die Strahlung durch dasselbe Metall vorfiltriert war.

Eine Versuchsreihe, bei welcher nicht Blei, sondern Silber und Zinn (2 mm Schichtdicke) als Hauptfilter benutzt wurden, ergab für das Verhältnis der spezifischen Absorptionskoeffizienten

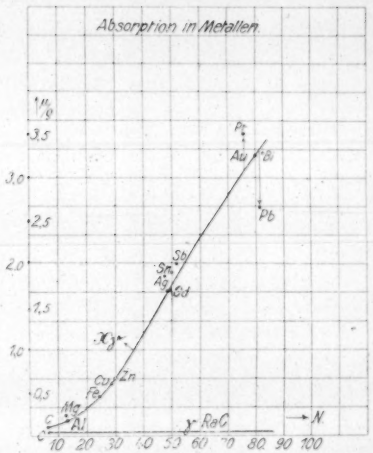
$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb} = 1{,}06 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Pb} = 0{,}97,$$
$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Au} \qquad\qquad \left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Bi}$$

also einen Wert, der dem stetigen Gang der Kurve entspricht.

In der nebenstehenden Kurve sind die Ordnungszahlen der untersuchten Metalle als Abszissen, die Werte von $\frac{\mu}{\varrho}$ als Ordinaten aufgetragen. Die Kurve verläuft im untersuchten Gebiet von Wismut bis Eisen fast gradlinig, biegt aber bei den leichteren Elementen (*Al*, *Mg*, *C*) um und scheint sich der Linie für die γ-Strahlung des Radiums *C* zu nähern. Die Kurve ist derjenigen, welche von Benoist für ein anderes Gebiet des Röntgenspektrums gefunden wurde, vollkommen analog[2]).

Es ist zu betonen, daß man eine ganz ähnliche Kurve bekommt, wenn man statt der Ordnungszahlen die Atom- oder auch die Molekulargewichte als Abszissen aufträgt.

In einer interessanten Arbeit von Siegbahn[3]) ist bereits nachgewiesen, daß für die



Röntgenstrahlen, unabhängig von der Wellenlänge, die Beziehung gilt

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_1 = \frac{A_1}{A_2}.$$
$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_2$$

$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)$ 1 und 2 sind die Massenabsorptions-Koeffizienten zweier Elemente, A_1 und A_2 Konstanten, welche mit der Ordnungszahl des Elementes wachsen. Nach der Formel wachsen also auch die Massenabsorptions-Koeffizienten mit der Ordnungszahl der Elemente. Die für die Absorption der $X\gamma$-Strahlen gefundenen Werte bestätigen die Siegbahnsche Formel. Nur für das Verhältnis der konstanten A bekommt man andere Zahlen, als die von Siegbahn angegebenen.

Für die Praxis, besonders mit Rücksicht auf die therapeutische Anwendung der $X\gamma$-Strahlung, scheint eine andere Folgerung aus den angegebenen Resultaten von Belang zu sein.

Der Unterschied in der Absorption der $X\gamma$- und der γ-Strahlung in einem Element wird, wie die Tabellen und Kurven zeigen, desto kleiner, je niedriger die Ordnungszahl des Elementes und sein spezifisches Gewicht ist. Für Zinn z. B. ist

$$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Sn} = 1{,}9 \text{ bei } X\gamma\text{-Strahlen}$$
$$= 0{,}04 \text{ bei } \gamma\text{-Strahlen des } RaC.$$

Für Aluminium sind die entsprechenden Werte $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Al} = 0{,}15$ bzw. 0,04, also bedeutend weniger voneinander entfernt.

1) Auch Iridium, welches ich neuerdings untersuchte, ergab einen Massenabsorptions-Koeffizienten $\frac{\mu}{\varrho} = 3{,}6$, also, seinem Atomgewicht entsprechend, genau den gleichen wie Platin (Atomgewicht des $Ir = 193{,}1$, des $Pt = 195{,}2$).

2) Vgl. J. J. Thomson, Elektrizitäts-Durchgang in Gasen, S. 262.

3) Diese Zeitschr. 15, 753, 1914.

Schreitet man zu noch leichteren Stoffen, zu denen, welche im menschlichen Gewebe vorkommen, so wird der Unterschied noch kleiner (für Wasser z. B. ergab eine Messungsreihe $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right) = 0{,}12$). Die Durchdringungsfähigkeit der $X\gamma$- und der γ-Strahlen unterscheidet sich hier verhältnismäßig wenig voneinander[1]). Dagegen bleibt die $X\gamma$-Strahlung auf die Differenzen in der Dichte empfindlicher, ihre Intensität (vom Ausgangspunkt und ohne Berücksichtigung der Absorption gerechnet) übersteigt bei weitem diejenige der Radiumpräparate.

Zusammenfassung.

Die Absorption der harten ($X\gamma$) Röntgenstrahlen in verschiedenen Elementen (Metallen) ist in der vorliegenden Arbeit untersucht worden.

Der Massenabsorptions-Koeffizient dieser Strahlung $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)$ wächst stetig mit der Ordnungszahl (dem Atomgewicht) des Elementes von 0,14 für Aluminium bis zu 3,2 für Gold. Die leichteren Elemente absorbieren die $X\gamma$-Strahlung verhältnismäßig schwach. Für Aluminium, Magnesium, Graphit nähert sich die Durchdringungsfähigkeit der $X\gamma$-Strahlen derjenigen der harten γ-Strahlen der Radiumpräparate.

$$\left(\frac{\mu}{\varrho} = 0{,}14 \text{ bei } X\gamma\text{-Strahlen} \right.$$
$$\left. = 0{,}04 \text{ bei } \gamma\text{-Strahlen}\right).$$

Bei den schweren Elementen wird der Unterschied in der Durchdringungsfähigkeit der beiden Strahlungsarten sehr groß, er wächst mit der Ordnungszahl des Elementes.

Die nähere Untersuchung der hier angeschnittenen Fragen sei einer besonderen Arbeit von Herrn F. Pfeiffer vorbehalten, der mir auch bei Ausführung vorliegender Versuche in dankenswerter Weise behilflich war.

1) Versuche von Cermak, zitiert in der Arbeit von Bumm (Berlin), in der Münchner med. Wochenschrift 1914, Nr. 29, S. 1601.

(Eingegangen 13. November 1914.)

Zur Theorie der Helligkeitsschwankungen.

Von A. Landé.

In einer Diskussion zwischen A. Einstein und W. Ritz[1]) über die Freiheitsgrade der Hohlraumstrahlung handelte es sich um folgendes Paradoxon: Einerseits ist die Zahl der Freiheitsgrade eines Hohlraums V nach der Jeansschen Abzählung der elektromagnetisch möglichen Eigenschwingungen gleich

$$dZ = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} V d\nu, \quad Z = \int_0^\infty \frac{dZ}{d\nu} d\nu = \infty. \qquad (a)$$

Nimmt man aber andrerseits an, die Strahlung werde hervorgerufen durch die Emission von N innerhalb der Wand befindlichen Elektronen, so wird der Strahlungszustand im Innern durch die $3N$ Zustandsvariablen der N Elektronen nach der Theorie der retardierten Potentiale vollständig bestimmt sein, so daß als Zahl der Freiheitsgrade

$$Z = 3N \qquad (b)$$

anzusgtzen ist. Die Lösung des Paradoxons, daß, auch wenn elektrische Felder nur von Elektronenbewegungen hervorgerufen werden sollen, doch in einem spiegelnden Hohlraum noch beliebige Felder überlagert werden dürfen, deren Dasein auf frühere sehr oft gespiegelte Elektronenimpulse geschoben wird, scheint nicht den wesentlichen Punkt zu treffen. Denn, wie im folgenden gezeigt werden soll, ist die von N Elektronen emittierte Strahlung, bereits wenn sie in den freien Raum hinein gesandt wird, Schwankungsgesetzen unterworfen, welche, nach dem bekannten engen Zusammenhang zwischen Schwankungen und Zahl der Freiheitsgrade, auf den Jeansschen Ausdruck (a) hinweisen, speziell also unabhängig von der Zahl N sind. Wir werden dabei Beziehungen ableiten, welche eng mit den Resultaten M. v. Laues in seiner Arbeit „Über die Freiheitsgrade von Strahlenbündeln“[1]) zusammenhängen.

§ 1. In der Entfernung 1 vom Beobachtungspunkt o befinden sich N monochromatische Lichtzentren (Atome), welche in o eine mittlere Helligkeit J hervorbringen. Dieselbe mittlere Helligkeit J wird in o erregt durch Nr^2 Zentren derselben Art, welche sich in der Entfernung r von o befinden. Intensitätsschwankungen um J werden aus zwei Gründen vorkommen:

1. Befindet sich jedes der Nr^2 Atome im Verlaufe der langen Zeit T nur a-mal je eine Zeit τ im leuchtenden Zustand, und hängt die Verteilung der a Leuchtzeiten τ über die gesamte Zeit T bei jedem Atom vom Zufall ab, so wechselt fortwährend die Zahl der gleichzeitig leuchtenden Atome. Je größer aber der Mittelwert dieser Zahl ist, umso geringer

1) W. Ritz, diese Zeitschr. **9**, 903, 1908; **10**, 224, 1909; A. Einstein, diese Zeitschr. **10**, 185, 1909; Einstein u. Ritz, diese Zeitschr. **10**, 323, 1909.

1) M. v. Laue, Ann. d. Phys. **44**, 1197, 1914.

werden die relativen Schwankungen um diesen Mittelwert sein. Wird also die mittlere Helligkeit J im Beobachtungspunkt o einmal durch eine kleine Lichtquelle in geringer Entfernung, ein zweites Mal durch eine große Lichtquelle derselben Art in großer Entfernung hervorgebracht, so werden die in o beobachteten Helligkeitsschwankungen um den Mittelwert J im zweiten Fall klein gegenüber denen im ersten Fall sein und im Grenzfall überhaupt verschwinden.

2. Schwankungen einer zweiten Art entstehen dadurch, daß die leuchtenden Zentren Phasendifferenzen besitzen, welche nach den Gesetzen des Zufalls wechseln, so daß die in o beobachtete Intensität J durch Interferenz bald größer, bald kleiner als J wird. Es soll zunächst gezeigt werden, daß die Größe dieser Schwankungen im Nullpunkt unabhängig von der Zahl der die mittlere Intensität J hervorbringenden Zentren ist, im Gegensatz zu den Schwankungen der ersten Art.

§ 2. Es seien, unter Vernachlässigung der im Grenzfall unendlich kleinen Schwankungen 1. Art, in jedem Augenblick genau n Atome im leuchtenden Zustand. Die Emission möge durch n monochromatische lineare Oszillatoren besorgt werden, welche plötzlich ihre Schwingungsrichtung, Phase und Amplitude ändern können. Alle sollen in einem kleinen Kegel um die z-Achse liegen. Dann erzeugt der $\varkappa$te Oszillator in o ein elektrisches Feld, dessen Komponente nach der zu z senkrechten Polarisationsrichtung x gleich

$$\mathfrak{E}_x = \frac{A_\varkappa \alpha_\varkappa}{z_\varkappa} e^{i\delta_\varkappa}$$

ist. $z_\varkappa$ gibt die Entfernung, $A_\varkappa$ die Amplitude, $\delta_\varkappa$ die Phase des $\varkappa$ten Oszillators an; $\delta_\varkappa$ liegt mit gleicher Wahrscheinlichkeit zwischen o und 2π, jeder Wert $A_\varkappa$ besitze die Wahrscheinlichkeit $w(A)$, so daß $\int dw(A) = 1$, und $\overline{A} = \int A\, dw$. Der Faktor $\alpha_\varkappa$ ist gleich der Projektion eines in der Schwingungsrichtung des emittierenden linearen Oszillators gezogenen Einheitsvektors auf die Polarisationsrichtung x; die Wahrscheinlichkeit, daß diese Projektion zwischen den Werten α und $\alpha + d\alpha$ $(0 \leqq \alpha \leqq 1)$ liegt, ist bekanntlich gleich $d\alpha$, unabhängig von der Größe von α; daher ist z. B. $\overline{\alpha^2} = \int_0^1 \alpha^2 d\alpha = \frac{1}{3}$. Es wird also die gesamte elektrische Kraft in o

$$\mathfrak{E}_x = \sum_1^n \frac{A_\varkappa \alpha_\varkappa}{z_\varkappa} e^{i\delta_\varkappa}.$$

Die in o erzeugte Intensität ist dann

$$J = \overline{\mathfrak{E}_x{}^2} = \overline{\sum_1^n \frac{A_\varkappa \alpha_\varkappa}{z_\varkappa} e^{i\delta_\varkappa}}^2. \qquad (1)$$

Schreibt man zur Abkürzung der beiden reellen Größen

$$J_0 = \frac{1}{3} \sum_1^n \left(\frac{A_\varkappa}{z_\varkappa}\right)^2,$$
$$R = \left| \sum_1^n \frac{A_\varkappa \alpha_\varkappa}{z_\varkappa} e^{i\delta_\varkappa} \right| = |\mathfrak{E}_x|, \qquad (2)$$

so wird

$$R^2 = J = \frac{J}{J_0} \cdot J_0 = \frac{J}{J_0} \cdot \frac{1}{3} \sum_1^n \left(\frac{A_\varkappa}{z_\varkappa}\right)^2. \qquad (3)$$

Es wird gefragt nach der Wahrscheinlichkeit eines Wertes J/J_0 bis $J + dJ/J_0$, d. h. wegen (1) nach der Wahrscheinlichkeit, daß die geometrische Summe der in der komplexen Ebene gezogenen n Vektoren $\frac{A_\varkappa \alpha_\varkappa}{z_\varkappa} e^{i\delta_\varkappa}$ $(\varkappa = 1, 2, \ldots n)$ ihren Endpunkt in einem Kreisring um den Nullpunkt hat, dessen Radien sich aus (3)

$$R^2 = \frac{J}{J_0} \cdot \frac{1}{3} \sum_1^n \left(\frac{A_\varkappa}{z_\varkappa}\right)^2$$

und

$$R^2 + dR^2 = \frac{J + dJ}{J_0} \cdot \frac{1}{3} \sum_1^n \left(\frac{A_\varkappa}{z_\varkappa}\right)^2 \qquad (4)$$

bestimmen. ($A_\varkappa$, $\alpha_\varkappa$, $z_\varkappa$ sind reell.)

§ 3. Zur Berechnung dieser Wahrscheinlichkeit benutzen wir folgenden Satz[1]): Hat man n komplexe Größen $\zeta_\varkappa = \xi_\varkappa + i\eta_\varkappa$ $(\varkappa = 1, 2, \ldots n)$, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß

$$\Sigma \xi_\varkappa - \Sigma \bar{\xi}_\varkappa \text{ zwischen } X \text{ und } X + dX,$$

und zugleich

$$\Sigma \eta_\varkappa - \Sigma \bar{\eta}_\varkappa \text{ zwischen } Y \text{ und } Y + dY$$

liegt, für große n näherungsweise gleich

$$dW = \frac{1}{2\pi\sqrt{\mathfrak{A}\mathfrak{C} - \mathfrak{B}^2}} \cdot e^{-\frac{\mathfrak{C}X^2 - 2\mathfrak{B}XY + \mathfrak{A}Y^2}{2(\mathfrak{A}\mathfrak{C} - \mathfrak{B}^2)}} \cdot dX\, dY. \qquad (5)$$

Dabei bedeutet $\bar{\xi}_\varkappa$ den Mittelwert von $\xi_\varkappa$, d. h. $\bar{\xi}_\varkappa = \int \xi_\varkappa dw$ usw. Ferner ist darin

$$\mathfrak{A} = \sum_1^n (\xi_\varkappa - \bar{\xi}_\varkappa)^2, \qquad \mathfrak{C} = \sum_1^n (\eta_\varkappa - \bar{\eta}_\varkappa)^2,$$
$$\mathfrak{B} = \sum_1^n (\xi_\varkappa - \bar{\xi}_\varkappa)(\eta_\varkappa - \bar{\eta}_\varkappa).$$

1) Markoff, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Leipzig 1912, § 33.

Im vorliegenden Fall ist $\xi_\varkappa + i\,\eta_\varkappa = \frac{A_\varkappa a_\varkappa}{z_\varkappa}(\cos\delta_\varkappa + i\sin\delta_\varkappa)$, wobei $\frac{A^\varkappa}{z_\varkappa}$, $a_\varkappa$ und $\delta_\varkappa$ voneinander unabhängige Größen sind. Daher ist hier

$$\overline{\xi_\varkappa} = \overline{\left(\frac{A_\varkappa a_\varkappa}{z_\varkappa}\cos\delta_\varkappa\right)} = \overline{\left(\frac{A_\varkappa}{z_\varkappa}\right)}\cdot\overline{a_\varkappa}\cdot\overline{\cos\delta_\varkappa} = 0,$$

$$\overline{\eta_\varkappa} = 0,$$

$$\overline{\xi_\varkappa^2} = \overline{\left(\frac{A_\varkappa a_\varkappa}{z_\varkappa}\cos\delta_\varkappa\right)^2} = \overline{\left(\frac{A_\varkappa}{z_\varkappa}\right)^2}\cdot\overline{a_\varkappa^2}\cdot\overline{\cos^2\delta_\varkappa} = \overline{\left(\frac{A_\varkappa}{z_\varkappa}\right)^2}\cdot\frac{1}{3}\cdot\frac{1}{2},$$

$$\overline{\eta_\varkappa^2} = \overline{\left(\frac{A_\varkappa}{z_\varkappa}\right)^2}\cdot\frac{1}{3}\cdot\frac{1}{2},$$

$$\overline{(\xi_\varkappa\eta_\varkappa)} = \overline{\left(\frac{A_\varkappa^2 a_\varkappa^2}{z_\varkappa^2}\sin\delta_\varkappa\cos\delta_\varkappa\right)} = \overline{\left(\frac{A_\varkappa^2}{z_\varkappa^2}\right)}\cdot\overline{a_\varkappa^2}\cdot\overline{\sin\delta_\varkappa\cos\delta_\varkappa} = 0.$$

Also wird hier

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{6}\cdot\sum\overline{\left(\frac{A_\varkappa}{z_\varkappa}\right)^2} = \mathfrak{C}, \quad \mathfrak{B} = 0$$

und die Wahrscheinlichkeit, daß

$$R = \sum_1^n \frac{A_\varkappa a_\varkappa}{z_\varkappa} e^{i\delta_\varkappa}$$

in das Gebiet $dX\,dY$ fällt, ist nach (5)

$$dW = \frac{3}{\pi\Sigma(A_\varkappa/z_\varkappa)^2} e^{-3(X^2+Y^2):\Sigma\left(\frac{A_\varkappa}{z_\varkappa}\right)^2}.$$

Einführung von Polarkoordinaten R, Θ gibt

$$X^2 + Y^2 = R^2,$$

$$dX\,dY = R\,d\Theta\,dR = \frac{1}{2}\cdot d\Theta\cdot dR^2$$

$$dW = e^{-3R^2:\Sigma\left(\frac{A_\varkappa}{z_\varkappa}\right)^2}\cdot\frac{d\Theta}{2\pi}\cdot d\left(3R^2/\Sigma\left(\frac{A_\varkappa}{z_\varkappa}\right)^2\right).$$

Integration über Θ und Einführung von (3) ergibt für die in (4) gesuchte Wahrscheinlichkeit:

$$dW = e^{-J/J_0}\cdot d(J/J_0). \qquad (6)$$

Zugleich findet sich J_0 als Mittelwert von J:

$$\bar{J} = \int_0^\infty J\,dW = J_0 \qquad (7)$$

Wir haben also gefunden[1]): die Wahrscheinlichkeit einer Schwankung $J - \bar{J}$ im Beobachtungspunkt o hängt nur von der Größe der mittleren Helligkeit J ab, nicht von der Art, wie diese mittlere Helligkeit hervorgebracht wird; sie ist also unabhängig von der Zahl n[1]) (im Gegensatz zu den Schwankungen 1. Art, § 1), dem Abstand z und der Amplitude A der emittierenden Oszillatoren.

Liegen die leuchtenden Atome von o aus gesehen in einem kleinen Kegel $d\Omega$ um die z-Achse mit o als Spitze, so kann man dieses Resultat auch so aussprechen:

Für die Schwankungen im Punkt o ist nur die „mittlere Helligkeit des beleuchtenden Kegels" maßgebend, d. h. die mittlere Helligkeit beim Beobachten in der Richtung $d\Omega$, nicht aber die Zahl, Amplitude und Entfernung der Lichtzentren, welche diese mittlere Helligkeit hervorrufen.

Sind daher die leuchtenden Atome auf irgendeiner den Nullpunkt ganz umschließenden Schale mit gleichmäßiger Dichte verteilt, so daß von o aus gesehen die leuchtende Hülle überall gleich hell erscheint, so wird man in o und auch in jedem andern Punkt P im Innern dieses „Hohlraums" nicht nur die gleiche mittlere Intensität, sondern auch gleich große Schwankungen erhalten, und es ist die Größe dieser Schwankungen unabhängig von der Zahl der die Hülle bildenden Atome, von der Gestalt und Größe des Hohlraums und von der Lage des Beobachtungspunktes in ihm (allein auf Grund retardierter Potentiale, ohne Berücksichtigung von Spiegelungen).

§ 4. Auch der zeitliche Ablauf der Schwankungen kann nicht von der Zahl der emittierenden Teilchen abhängen. Nehmen wir nämlich zunächst an, daß sämtliche Oszillatoren im gleichen Moment $t = 0$ und dann immer nach Intervallen τ alle gleichzeitig ihre Phasen wechseln, so werden in dem Beobachtungspunkt o im Verlauf der Zeit T nacheinander $Z = \frac{T}{\tau}$ verschiedene voneinander unabhängige Momentanintensitäten $J_1 J_2 \ldots J_Z$ auftreten. Bedeutet $E(T)$ die während T im Mittel am Beobachtungspunkt pro Flächeneinheit durchgestrahlte Energie, $E(T)$ aber den tatsächlichen Betrag der Durchstrahlung während T, so ist

$$\frac{E - \bar{E}}{\bar{E}} = \sum_{p=1}^{Z}\frac{J_p}{J} - Z\cdot\frac{\bar{J}}{J}.$$

1) Herr Prof. v. Laue machte mich freundlichst darauf aufmerksam, daß ein der Gl. (6) analoges Resultat für Schallquellen bereits von Lord Rayleigh abgeleitet wurde, freilich auf ganz anderm Wege. Vgl. Rayleigh, Theory of Sound § 42a.

1) Genauer: Für großes n existiert ein bestimmter Grenzwert für diese Größe. Man überzeugt sich aber leicht, daß bereits für $n = 50$ die genauen Werte diesem Grenzwert ungeheuer nahe kommen, daß es also gleichgültig ist, ob man 50 oder 10^{50} Oszillatoren hat, so daß in diesem Sinne von einer Unabhängigkeit des Resultats von n gesprochen werden darf.

Da nun $J/\bar{J}$ mit der Wahrscheinlichkeit

$$dW = e^{-J/\bar{J}}\, d\,J/\bar{J}$$

vorkommt (Gl. 6), ergibt sich (vgl. Markoff l. c. § 16):

Die Wahrscheinlichkeit, daß die relative Schwankung des gesamten während T stattfindenden Energietransports zwischen den Werten

$$\frac{E-\bar{E}}{\bar{E}} \quad \text{und} \quad \frac{E-\bar{E}}{\bar{E}} + d\,\frac{E-\bar{E}}{\bar{E}}$$

liegt, ist für große Z näherungsweise

$$dW\left(\frac{E-\bar{E}}{\bar{E}}\right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\left(\frac{E-\bar{E}}{\bar{E}}\right)^2 \cdot \frac{Z}{2}}\, d\left(\frac{E-\bar{E}}{\bar{E}}\sqrt{\frac{Z}{2}}\right).$$

Daraus ergibt sich das mittlere Schwankungsquadrat

$$\overline{\left(\frac{E-\bar{E}}{\bar{E}}\right)^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{E-\bar{E}}{\bar{E}}\right)^2 dW = \frac{1}{Z} = \frac{\tau}{T}. \qquad (8)$$

Geben wir jetzt die Beschränkung, daß sämtliche Oszillatoren immer alle zur gleichen Zeit ihre Phase wechseln, auf, so ändert sich in obiger Betrachtung nur, daß die Z Intensitäten $J_1 J_2 \ldots J_Z$ jetzt nicht mehr plötzlich nach Zeitintervallen τ einander ablösen, sondern daß ein allmählicher Übergang von J_1 auf J_2 auf $\ldots J_Z$ stattfindet; denn zur Zeit $t = \frac{\tau}{p}$ werden[1]) von N-Oszillatoren bereits $\frac{N}{p}$ eine andere Phase, dagegen $N\left(1 - \frac{1}{p}\right)$ noch die gleiche Phase wie zu $t = 0$ haben. Gl. (8) gilt also nach wie vor, und wir bemerken, daß auch der zeitliche Ablauf der Intensitätsschwankungen von der Zahl der Oszillatoren unabhängig ist.

§ 5. Bis jetzt hatten wir nur diejenigen Schwankungen betrachtet, welche n in Richtung der z-Achse gelegene Oszillatoren in dem einen Punkt o hervorbringen. Beleuchten die n Atome ein ganzes Flächenstück, welches um den Nullpunkt senkrecht zur z-Richtung gelegt ist, so werden zwischen zwei verschiedenen Punkten (ξ, η) dieser Fläche fortwährend wechselnde örtliche Intensitätsunterschiede auftreten. Wir fragen nach dem mittleren Quadrat des Intensitätsunterschiedes $J(\xi,\eta) - J(0)$ an den zwei Punkten (ξ, η) und o der Fläche $z = 0$ im Verhältnis zu der an beiden Punkten gleichen mittleren Intensität $\bar{J}$, d. h. wir suchen

$$\Delta^2 = \overline{\left(\frac{J(\xi,\eta) - J(0)}{\bar{J}}\right)^2}.$$

1) Unter Vernachlässigung der Schwankungen erster Art (§ 1).

Die Berechnung von Δ^2 werden wir auf zwei Weisen ausführen: einmal unter der Annahme, daß für beide Punkte unabhängig voneinander das Wahrscheinlichkeitsgesetz (6) gilt, das zweite Mal direkt mit Hilfe retardierter Potentiale, indem wir hier berücksichtigen, daß die Erregung in o und (ξ, η) gleichzeitig von denselben Oszillatoren hervorgerufen wird, also in gewisser Weise voneinander abhängig ist; wir werden daher zunächst bei der zweiten Methode einen andern (kleineren) Wert für Δ^2 erhalten, dessen Größe von der Entfernung o bis (ξ, η) abhängt. Überschreitet aber $(\xi\eta)$ eine bestimmte kritische Entfernung von o, so werden wir denselben Wert für Δ^2 wie bei der ersten Rechnungsart finden, und dürfen dann behaupten, daß die Erregung in überkritischer Entfernung von o im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung als unabhängig von der Erregung in o anzusehen ist. Aus der Größe der kritischen Entfernung werden wir eine Einteilung der beleuchteten Fläche in Elementargebiete ableiten, deren Zahl übereinstimmt mit der von M. v. Laue (l. c.) auf anderm Wege erhaltenen Zahl der Freiheitsgrade eines auf der Fläche mündenden Strahlenbündels.

§ 6. Wir berechnen zunächst Δ^2 unter der Voraussetzung vollständiger Unabhängigkeit von $J(0)$ und $J(\xi\eta)$. Die Wahrscheinlichkeit, daß $J(0)$ in das Intervall $d(J_0)$ und zugleich $J(\xi\eta)$ in das Intervall $d\,J(\xi\eta)$ fällt, ist dann nach (6)

$$dW = e^{-\frac{J(0)+J(\xi\eta)}{\bar{J}}} \cdot d\left(\frac{J(0)}{\bar{J}}\right) \quad d\left(\frac{J(\xi\eta)}{\bar{J}}\right)$$

Führen wir als neue Variable ein

$$\frac{J(0) + J(\xi\eta)}{\bar{J}} = \Gamma$$

$$\frac{J(0) - J(\xi\eta)}{\bar{J}} = \Delta,$$

also

$$\frac{J(0)}{\bar{J}} = \frac{\Gamma + \Delta}{2}, \qquad \frac{J(\xi\eta)}{\bar{J}} = \frac{\Gamma - \Delta}{2},$$

so wird

$$dW = e^{-\Gamma}\,\frac{1}{2}\,d\Gamma\, d\Delta,$$

also die Wahrscheinlichkeit, daß

$$\frac{J(0) - J(\xi\eta)}{\bar{J}}$$

zwischen Δ und $\Delta + d\Delta$ liegt, während Γ alle möglichen Werte annimmt, nämlich zwischen Δ und ∞ variiert ($J > 0$), gleich

$$\frac{1}{2}\,d\Delta \int_{\Delta}^{\infty} e^{-\Gamma} d\Gamma = \frac{1}{2}\, e^{-\Delta} d\Delta;$$

und es wird die Wahrscheinlichkeit, daß

$$\frac{J(0)-J(\xi\eta)}{J}$$

zwischen A und $A+dA$ liegt, doppelt so groß, gleich $e^{-A}dA$. Daher findet sich schließlich

$$\overline{A^2}=\int_0^\infty A^2 e^{-A}dA=2. \qquad (9)$$

§ 7. Nun berechnen wir A^2 nach der zweiten Methode (§ 5). Wir behandeln das Problem in der Ebene $y=0$; die Erweiterung auf den Raum geschieht später ohne Schwierigkeit. Die n Lichtzentren mögen sich, von o aus gesehen, alle innerhalb eines kleinen Öffnungswinkels Ω um die z-Achse befinden (siehe Fig. 1), die

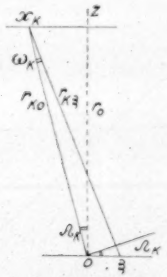


Fig. 1.

Koordinaten des $\varkappa$ten Oszillators seien $z=r_0$, $x=x_\varkappa$, seine Entfernungen von den Beobachtungspunkten o und ξ seien $r_{\varkappa 0}$ und $r_{\varkappa\xi}$. Für kein Atom ist $x_\varkappa$ größer als der Maximalbetrag $X=r_0\cdot\Omega$. Dann ist die Intensität in o bzw. in ξ nach § 2 gleich

$$J_0=\left|\frac{A_\varkappa\alpha_\varkappa}{r_{\varkappa 0}}e^{i(\delta_\varkappa+kr_{\varkappa 0})}\right|^2,$$

$$J(\xi)=\left|\frac{A_\varkappa\alpha_\varkappa}{r_{\varkappa\xi}}e^{i(\delta_\varkappa+r_{\varkappa\xi})}\right|^2,$$

wobei $A_\varkappa\alpha_\varkappa e^{i\delta_\varkappa}$ für jedes der n Atome einen andern von Zeit zu Zeit sich unregelmäßig ändernden Wert hat, der aber nur vom Atom $\varkappa$, nicht vom Beobachtungspunkt abhängt. Im Nenner dürfen bei kleinem Ω $r_{\varkappa 0}$ und $r_{\varkappa\xi}$ durch r_0 ersetzt werden. Im Exponenten ist, weil dort r als Faktor von $k=\frac{2\pi}{\lambda}$ auftritt, in erster Näherung

$$r_{\varkappa\xi}=r_{\varkappa 0}+\Omega_\varkappa\xi=r_{\varkappa 0}+\frac{x_\varkappa}{r_0}\cdot\xi$$

zu setzen, falls $\Omega_\varkappa$ den kleinen Winkel zwischen $r_{\varkappa 0}$ und r_0 bedeutet.

Daher wird

$$J(0)=\left|\frac{A_\varkappa\alpha_\varkappa}{r_0}e^{i\delta_\varkappa}\cdot e^{ikr_{\varkappa 0}}\right|^2,$$

$$J(\xi)=\left|\frac{A_\varkappa\alpha_\varkappa}{r_0}e^{i\delta_\varkappa}e^{ikr_{\varkappa 0}}\cdot e^{ik x_\varkappa\xi/r_0}\right|^2.$$

Machen wir die Annahme, daß die n Atome in gleichen Abständen σ auf der Geraden $z=r_0$ angeordnet sind, so daß $x_\varkappa=\varkappa\cdot\sigma$, $X=n\cdot\sigma$ wird, und kürzen ab

$$\left.\begin{aligned}\alpha&=\frac{k\sigma\xi}{r_0}=\frac{2\pi\sigma\xi}{\lambda r_0},\quad D_\varkappa=\frac{A_\varkappa\alpha_\varkappa}{r_0}e^{ikr_{\varkappa 0}}e^{i\delta_\varkappa},\\ \text{so wird}\quad A&=\frac{J(0)-J(\xi)}{J}=\frac{\left|\sum_1^n D_\varkappa\right|^2-\left|\sum_1^n D_\varkappa e^{i\alpha\varkappa}\right|^2}{\left|\sum_1^n D_\varkappa\right|^2}.\end{aligned}\right| \qquad (10)$$

Bedeutet ferner ϱ den konjugierten Wert von ϱ, so wird daraus

$$A=\frac{(\Sigma D_\varkappa)(\Sigma D_\varkappa)-(\Sigma D_\varkappa e^{i\alpha\varkappa})(\Sigma D_\varkappa e^{-i\alpha\varkappa})}{(\Sigma D_\varkappa)(\Sigma D_\varkappa)},$$

$$A=\frac{\sum_1^n\sum_1^n D_\varkappa D_l(1-e^{i\alpha(\varkappa-l)})}{(\Sigma\Sigma D_\varkappa D_l)}.$$

Nun nimmt aber in $D_\varkappa$ (10) der absolute Betrag $\frac{A_\varkappa\alpha_\varkappa}{r_0}$ und in $D_\varkappa D_l$ der Betrag

$$\frac{A_\varkappa A_l\alpha_\varkappa\alpha_l}{r_0^2}$$

unabhängig von den übrigen Faktoren nach bestimmten Wahrscheinlichkeitsgesetzen alle möglichen positiven Werte an. Es darf daher bei der Mittelwertsbildung

$$\overline{A^2}=\overline{[\Sigma\Sigma D_\varkappa D_l(1-e^{i\alpha(\varkappa-l)})]^2}:\overline{\left|\Sigma\Sigma D_\varkappa D_l\right|^2}$$

im Zähler und Nenner der Faktor $\left(\frac{A_\varkappa A_l\alpha_\varkappa\alpha_l}{r_0^2}\right)^2$ vor das Summenzeichen gestellt werden und hebt sich dann weg. Daher wird mit Benutzung der Abkürzung $\varphi_\varkappa=kr_{\varkappa 0}+\delta_\varkappa$

$$\left.\begin{aligned}\overline{A^2}&=\overline{[\Sigma\Sigma e^{i(\varphi_\varkappa-\varphi_l)}(1-e^{i\alpha(\varkappa-l)})]^2}\\ &:\overline{\left[\Sigma\Sigma e^{i(\varphi_\varkappa-\varphi_l)}\right]^2},\end{aligned}\right| \qquad (11)$$

wobei jedes $\varphi_\varkappa$ unabhängig von den übrigen jeden Wert zwischen o und 2π mit gleicher Wahrscheinlichkeit annimmt.

Im Nenner von (11) kann man schreiben

$$\sum_1^n\sum_1^n e^{i(\varphi_\varkappa-\varphi_l)}=\frac{1}{2}\sum_1^n\sum_1^n(e^{i(\varphi_\varkappa-\varphi_l)}+e^{-i(\varphi_\varkappa-\varphi_l)})$$

$$=\sum_1^n\sum_1^n\cos(\varphi_\varkappa-\varphi_l),$$

$$\overline{\Sigma\Sigma e^{i(\varphi_\varkappa-\varphi_l)}}=\sum_1^n\cos(\varphi_\varkappa-\varphi_\varkappa)=n,$$

$$\overline{\left[\Sigma\Sigma e^{i(\varphi_\varkappa-\varphi_l)}\right]^2}=n^2. \qquad (12)$$

Im Zähler von (11) kann man schreiben

$$\sum_{\varkappa}\sum_{l} e^{i(\varphi_\varkappa-\varphi_l)} - \sum_{\varkappa}\sum_{l} e^{i(\varphi_\varkappa+\alpha\varkappa-\varphi_l-\alpha l)} =$$

$$\sum_{\varkappa}\sum_{l}\cos(\varphi_\varkappa-\varphi_l) - \sum_{\varkappa}\sum_{l}\cos(\varphi_\varkappa+\alpha\varkappa-\varphi_l-\alpha l)$$

$$(\Sigma\Sigma)^2 = [\sum_{\varkappa}\sum_{l}\cos(\varphi_\varkappa-\varphi_l)]^2 + [\sum_{\varkappa}\sum_{l}\cos(\varphi_\varkappa+\alpha\varkappa-\varphi_l-\alpha l)]^2 - 2\sum_{\varkappa}\sum_{l}\sum_{p}\sum_{q}\cos(\varphi_\varkappa-\varphi_l+\varphi_p-\varphi_q+\alpha p-\alpha q).$$

Führt man ein $\psi_{\varkappa l} = \varphi_\varkappa - \varphi_l = -\psi_{l\varkappa}$ und $\psi_{\varkappa\varkappa} = 0$ so wird

$$(\Sigma\Sigma)^2 = [\sum_{\varkappa}\sum_{l}\cos\psi_{\varkappa l}]^2 + [\sum_{\varkappa}\sum_{l}\cos(\psi_{\varkappa l}+\alpha(\varkappa-l))]^2 - 2\sum_{\varkappa}\sum_{l}\sum_{p}\sum_{q}\cos(\psi_{\varkappa l}+\psi_{pq}+\alpha(p-q)).$$

Bei der Mittelwertsbildung $(\Sigma\Sigma)^2$ bleiben im ersten Quadrat nur die Glieder $\varkappa = l$ stehen ($\cos\psi_{\varkappa\varkappa} = 1$), ebenso im zweiten Quadrat; im doppelten Produkt bleiben nur die Glieder mit

$$\varkappa = q,\ l = p,\ \psi_{\varkappa l} + \psi_{pq} = 0$$

stehen. Also wird

$$(\Sigma\Sigma)^2 = n^2 + n^2 - 2\{\cos(1\alpha+\psi_{21}+\psi_{12}) + \cos(1\alpha+\psi_{32}+\psi_{23}) + \cdots + \cos(2\alpha+\psi_{31}+\psi_{13}) + \cos(2\alpha+\psi_{42}+\psi_{24}) + \cdots + \cdots\}$$

$$(\Sigma\Sigma)^2 = 2n^2 - 2\{(n-1)\cos 1\alpha + (n-2)\cos 2\alpha + \cdots 1\cos(n-1)\alpha\}$$

$$= 2n^2 - 2n\sum_{1}^{n-1}\cos\varkappa\alpha + 2\sum\varkappa\cos\varkappa\alpha$$

$$= 2n^2 - 2n\sum_{1}^{n-1}\cos\varkappa\alpha + 2\frac{\partial}{\partial\alpha}\sum_{1}^{n-1}\sin\varkappa\alpha.$$

Darin ist nach bekannten Formeln:

$$\sum_{1}^{n-1}\cos\varkappa\alpha = \frac{1}{2\sin\frac{\alpha}{2}}\left(\sin n\alpha - \sin\frac{\alpha}{2}\right)$$

$$\sum_{1}^{n-1}\sin\varkappa\alpha = \frac{1}{2\sin\frac{\alpha}{2}}\left(-\cos n\alpha + \cos\frac{\alpha}{2}\right).$$

Man erhält daher

$$(\Sigma\Sigma)^2 = 2n^2 - \frac{\cos\frac{\alpha}{2}}{\sin\frac{\alpha}{2}} + \cos\alpha n\cdot\frac{\cos\frac{\alpha}{2}}{\sin\frac{\alpha}{2}} - \frac{\cos^2\frac{\alpha}{2}}{\sin^2\frac{\alpha}{2}}$$

Einführung von $H = n\alpha$ ergibt

$$(\Sigma\Sigma)^2 = 2n^2 - \frac{\cos H/2n}{\sin H/2n} + \cos H\cdot\frac{\cos H/2n}{\sin^2 H/2n} - \frac{\cos^2 H/2n}{\sin^2 H/2n}.$$

Nun gehen wir zur Grenze $\lim n = \infty$ bei festem $H = n\alpha$ über:

$$(\Sigma\Sigma)^2 = 2n^2 - \frac{2n}{H} + \cos H\cdot\frac{4n^2}{H^2} - \frac{4n^2}{H^2}$$

und erhalten schließlich bei Division durch den Nenner n^2 (12)

$$A^2 = 2 - \frac{4}{H^2}(1-\cos H) \qquad (13)$$

worin nach (10)

$$H = n\alpha = \frac{n\sigma\xi}{r_0}\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{X\xi}{r_0}\frac{2\pi}{\lambda} = \Omega\xi\frac{2\pi}{\lambda} = \omega X\frac{2\pi}{\lambda}. \qquad (14)$$

Dabei war X die Größe der von den leuchtenden Atomen $x_\varkappa = \varkappa\cdot\sigma$ erfüllten Strecke, $X = n\cdot\sigma$ auf der Geraden $z = r_0$, Ω der Winkel, unter dem die Strecke vom Beobachtungspunkt o aus gesehen wird, ξ die Entfernung zwischen den beiden Beobachtungspunkten o und ξ auf der Geraden $z = 0$, ω der Winkel, unter dem die Strecke $o\xi$ von der Lichtquelle aus erscheint; A^2 bedeutete das mittlere Quadrat des relativen Intensitätsunterschiedes zwischen den zwei Punkten o und ξ, und ist hier als Funktion von X, ω, λ bzw. ξ, Ω, λ gefunden. In § 6 hatten wir für A^2 unter der Voraussetzung, daß die Erregungen in o und ξ voneinander unabhängig seien, den Wert $A^2 = 2$ gefunden. Wir vergleichen damit die graphische Darstellung von $A^2(H)$ aus Gl. (13) (Fig. 2).

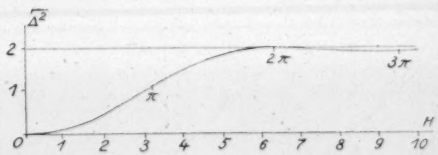


Fig. 2.

Bei $H = 0$ ist $\overline{A^2} = 0$, d. h. zwei sehr benachbarte Punkte der beleuchteten Fläche werden in jedem Augenblick nahezu gleich stark erleuchtet. Bei $H = 2\pi$, d. h. nach (14) bei

$$\frac{X\xi}{r_0\lambda} = \frac{\Omega\xi}{\lambda} = \frac{\omega X}{\lambda} = 1 \qquad (17)$$

erreicht $\overline{A^2}$ zum erstenmal den Wert 2, als seien die Schwankungen in $\xi = \frac{r_0\lambda}{X}$ und ϱ voneinander unabhängig, und im weiteren Verlauf der Kurve entfernt sich $\overline{A^2}(H)$ nur noch minimal von dem Wert 2. (Die nächste größte relative Abweichung beträgt 0,04 : 1 bei $H \backsimeq 3\pi$, die übernächste nur 0,0016 : 1 bei $H \backsimeq 5\pi$). Wir wollen zunächst einmal von dieser Abweichung absehen und so tun, als bliebe $\overline{A^2}$ auch für $H > 2\pi$ immer genau auf dem Wert 2. Dann können wir das Resultat so aussprechen:

Die Intensitätsschwankungen in Punkten ξ der Graden $z = 0$, welche erhellt wird von einer im Abstand r_0 parallel laufenden leuchtenden Linie, sind im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung als unabhängig anzusehen von den Schwankungen in o, wenn die Entfernung o bis ξ größer als $\frac{\lambda}{\Omega}$ ist.

$\frac{\lambda}{\Omega}$ ist aber nach der elementaren Beugungstheorie gerade der Abstand je zweier Intensitätsminima, welche ein Spalt der Breite $X = r_0 \cdot \Omega$ im Abstand r_0 auf der Fläche $z = 0$ entwirft. Gehen wir zum räumlichen Problem über, so können wir ohne weiteres schließen, daß das System der dunklen Streifen, welche eine Beugungsöffnung auf einer Fläche entwirft, zugleich die Fläche in Elementargebiete einteilt, innerhalb deren diejenigen Helligkeitsschwankungen als kohärent betrachtet werden müssen, welche eine an die Stelle der Beugungsöffnung gesetzte gleich große Lichtquelle hervorbringt. Dieses Resultat hängt aufs engste zusammen mit dem von M. v. Laue auf anderem Wege erhaltenen Ergebnis, daß die Zahl der Freiheitsgrade eines Strahlenbündels von der räumlichen Öffnung Ω^2, welches auf der Fläche ξ^2 mündet, gleich $\left(\frac{\xi \Omega}{\lambda}\right)^2$ ist.

Die Erregungen in zwei Punkten, die um mehr als $\xi = \frac{\lambda}{\Omega}$ voneinander entfernt liegen, sind nach unsrer Betrachtungsweise mittels retardierter Potentiale streng genommen nicht voneinander unabhängig (Fig. 2). Nur in gewisser Annäherung wird, von $\xi \sim \frac{\lambda}{\Omega}$ an, die Abhängigkeit der Schwankungen unmerkbar. Dagegen zeigt unser Resultat, daß die Größe der Schwankungen von der Zahl n der leuchtenden Atome unabhängig bleibt, im Gegensatz zu der gewöhnlich auftretenden Abnahme der relativen Schwankung mit zunehmender Zahl der beteiligten unabhängigen Systeme.

Göttingen, November 1914.

(Eingegangen 5. Dezember 1914.)

Ein optischer Weg zur Größenbestimmung mikroskopisch nicht mehr meßbarer Einzelpartikel[1].

Von Felix Ehrenhaft.

Im Jahre 1909 und in den folgenden habe ich eine Methode zur Erforschung verschiedener physikalischer Erscheinungen an einzelnen an der Grenze der optischen Wahrnehmbarkeit gelegenen Partikeln angegeben und im speziellen zur Bestimmung ihrer Größe, elektrischen Ladung, ferner zur Messung des auf diese Partikeln ausgeübten Lichtdruckes usw. angewandt.

Die Methode beruht im Prinzipe auf der Messung jener Endgeschwindigkeit v, welche ein solches Teilchen (Kügelchen) unter dem Einflusse einer Kraft p im widerstehenden Mittel annimmt. Diese Kraft p kann entweder die Gravitationskraft oder sie kann elektrischen, magnetischen Ursprunges, sie kann der Lichtdruck[1]) usw. oder auch die Resultierende solcher Kräfte sein.

Die Beziehung zwischen der wirkenden Kraft und der gleichförmigen Endgeschwindigkeit, die das Partikel unter dem Einflusse dieser Kraft im widerstehenden Mittel annimmt, enthält die Beweglichkeit B — den reziproken Widerstand — des Partikels. Es ist nämlich

$$p = \frac{v}{B}. \qquad (1)$$

Die Kenntnis von B ist daher für alle weiteren Schlüsse unerläßlich.

Bisher erfolgte ihre Bestimmung auf zwei verschiedenen unabhängigen Wegen.

Auf dem ersten, dem klassischen Wege, definiert man dieselbe auf Grund des Stokesschen Widerstandsgesetzes; in der Folge zog ich für so kleine Kugeln im Gase zur Definition der Beweglichkeit die Cunninghamschen Korrekturen heran[2]). Unter Voraussetzung der Kugelgestalt und der Dichte der Partikeln erhält man auf diesem Wege den Radius derselben. Es bleibt dabei ein Spielraum offen, innerhalb dessen eine dezidierte Entscheidung zwischen den Cunninghamschen Widerstandsgesetzen $f = 0$ und $f = 1$ zu fällen ist.

Auf dem zweiten Wege[3]) definiert man die Beweglichkeit auf Grund des Einsteinschen Gesetzes aus der Brownschen Bewegung der

1) Diese sowie die nachfolgende Abhandlung war Ende Juli 1914 im I. physikalischen Institute der Universität Wien fertiggestellt worden und war ursprünglich für die Comptes rendus hebdomadaires, Paris, bestimmt gewesen.

1) In Ergänzung meiner Mitteilung über den Lichtdruck (diese Zeitschrift **15**, 608, 1914) möchte ich noch bemerken, daß ich unter gewissen Umständen auch Partikeln beobachtet habe, die sich entgegen der Richtung der auf sie wirkenden Strahlung bewegen. Die ausführliche Publikation dieser überraschenden Erscheinung, welche nur auf Reaktionskräfte, hervorgerufen durch die Strahlung, zurückgeführt werden kann, muß ich, durch die Ereignisse verhindert, auf einen späteren Zeitpunkt verschieben.

2) Vgl. F. Ehrenhaft, Wiener Akademieberichte **119**, 860, 1910; ferner Ann. d. Phys. **44**, 677 ff., 1914; Wiener Akademieberichte 1914, Bd. 123 (IIa), S. 83.

3) Vgl. E. Weiss, Wiener Akademieberichte **120** (IIa), 1129; F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **44**, 687 usw.; Wiener Akademieberichte 1914, Bd. 123 (IIa), S. 95 usw.

Teilchen. Hierbei macht die Theorie Einsteins vorteilhafterweise von Form und Dichte der Partikeln unabhängig.

Dieser Weg führt aber, wie ich a. a. O. gezeigt habe, in dieser Größenordnung auf zu kleine Werte der Beweglichkeit und daher bei Kügelchen bekannter Dichte auf zu große Radien[1]).

Um nun die vorerwähnte Entscheidung bei den Widerstandsgesetzen zu treffen, und um ferner die erwähnte Abweichung vom Einsteinschen Gesetz genauer festzustellen, habe ich nunmehr einen dritten auf optischer Grundlage beruhenden und daher von den bisherigen Methoden ganz unabhängigen Weg zur Bestimmung des Partikelradius der Kügelchen, die wegen ihrer Kleinheit einer direkten mikroskopischen Messung nicht mehr zugänglich sind, betreten.

Im Jahre 1903[2]) habe ich den mittleren Radius von in Flüssigkeiten suspendierten Metallpartikeln unter Zugrundelegung der Theorie der elektromagnetischen Schwingungen vollkommen leitender Kugeln unter der Annahme berechnet, daß die Wellenlänge des Absorptionsmaximums mit dem Eigentone der elektromagnetischen Schwingungen dieser Metallkügelchen zusammenfalle und weiters auch darauf hingewiesen, daß eine genaue Theorie die spezifischen optischen Konstanten des Materials der das Licht absorbierenden Kugeln berücksichtigen muß. Gustav Mie[3]) hat dies nun in interessanter Weise durchgeführt und gezeigt, daß für die hier in Betracht kommenden Größen in genügender Annäherung für die Farbe des von den Partikeln in zum einfallenden Strahle senkrechter Richtung zerstreuten Lichtes die erste elektrische Schwingung, die sogenannte Rayleighsche Strahlung charakteristisch wird. Berechnen wir nun unter Benutzung der dort angeführten optischen Konstanten die Rayleighsche Strahlung für Goldkügelchen im Gase für die in Betracht kommenden Größen (Radius $3{,}5-9{,}6\cdot 10^{-6}$ cm) und tragen wir die doppelte Intensität geteilt durch den zugehörigen Radius des Kügelchens als Funktion der Wellenlänge auf, so erhalten wir nachfolgende Figur 1[4]).

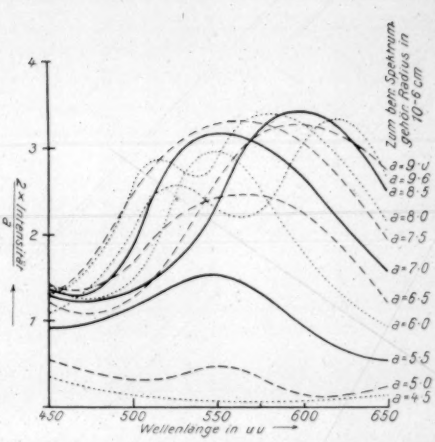


Fig. 1.

Aus Fig. 1 entnimmt man, daß Goldkügelchen vom Radius $8{,}5\cdot 10^{-6}$ cm orangefarbiges Licht ausstrahlen, solche vom Radius $8{,}0\cdot 10^{-6}$ cm gelbes, vom Radius $6{,}5-7{,}5\cdot 10^{-6}$ cm gelbes Licht mit einem Stich ins Grüne usw.; schließlich zerstreuen Kügelchen vom Radius $4-5\cdot 10^{-6}$ cm grünes Licht mit schwachgelbem Stich; tatsächlich lassen sich Farbenabstufungen, wie ich in l. c. mitgeteilt habe[1]), an Goldkügelchen und Kügelchen anderer Metalle im Gase feststellen. Neuerdings hat D. Konstantinowsky[2]) diese Beobachtungen sehr vervollständigt, indem er durch Anwendung einer intensiveren Beleuchtung noch Partikeln sichtbar machte, deren Farbe bei kleinsten Goldteilchen grün, bei Quecksilber azurblau war, in Übereinstimmung mit der Theorie, die blaue Goldkügelchen in dieser Größenordnung nicht erwarten läßt. Es sind bei Partikeln bestimmter Farben die zugehörigen Fallgeschwindigkeiten registriert.

Ein quantitativer Vergleich der aus der vorentwickelten optischen Theorie und der aus den Widerstandsgesetzen sich ergebenden Wert für den Radius dieser Partikeln ist in folgender Tabelle und in Fig. 2 ausgeführt.

In der Tabelle finden wir die beobachtete Farbe der Partikel in der ersten, die gemessenen Fallgeschwindigkeiten in der zweiten, in der dritten Kolonne jene Radien angeführt, die sich aus der Farbe zufolge der vorangeführten Be-

1) Diese Abweichungen sind ohne Belang für die von mir gezogenen Schlüsse hinsichtlich der Existenz von die hypothetische Elektronenladung unterschreitenden Elektrizitätsmengen.

2) F. Ehrenhaft, Sitzber. der kais. Akad. der Wiss. in Wien 112 (IIa), März 1903, S. 181 ff., 114 (IIa), Juli 1905, S. 1115 ff., Ann. d. Phys. 12, 489, 1903; diese Zeitschr. 5, 387, 1904.

3) G. Mie, Ann. d. Phys. 25, 377 ff., 1908.

4) Ich danke den Herren F. Schönberger und F. Zerner für die Unterstützung in der Durchführung der numerischen Rechnungen.

1) l. c. Annalen, S. 861; Wiener Berichte S. 88.

2) D. Konstantinowsky, Anzeiger Nr. XVIII der Wiener Akademie der Wissenschaften, 9. Juli 1914; Wiener Berichte Bd. 123 (IIa), 1914; Annalen der Physik 1915.

Farbe des vom Partikel zerstreuten Lichtes	Gemessene Fallgeschwindigkeit in 10^{-4} cm/sec	Radius a in 10^{-6} cm gerechnet aus der Farbe des zerstreuten Lichtes	der Stokes-Cunninghamschen Formel $f=0$	der Stokes-Cunninghamschen Formel $f=1$	der Einsteinschen Theorie der Brownschen Bewegung
Orange	38 36	8,5—9,6	9,3 8,7	6,9 6,4	14 16
Gelb mit schwachgrünem Strich	24	6—7,5	6,9	4,9	8,3
Grün.	11*) 11 9*)	4—5	3,8*) 3,8 3,3*)	2,5*) 2,5 2,1*)	— — —

*) Mangels einer genügenden Anzahl von Werten konnte hier die mittlere Fallgeschwindigkeit nicht auf die wahre korrigiert werden, so daß die zugehörigen Radien um 10—20 Proz. zu niedrig sind. Vgl. D. Konstantinowsky, l. c., Wiener Berichte und Annalen der Physik; Kapitel über anzubringende Korrekturen.

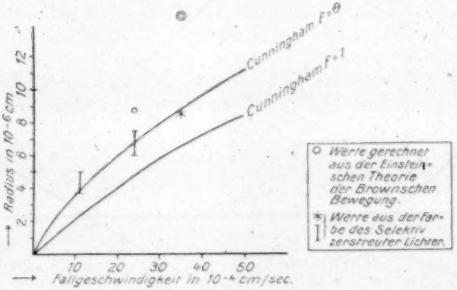


Fig. 2.

rechnung bestimmen, in der vierten bzw. fünften Kolonne folgen die aus der mittleren Fallgeschwindigkeit zufolge der Widerstandsgesetze (Cunningham $f=0$ bzw. $f=1$) ermittelten Radien, in der sechsten jener Radien, die unter Zugrundelegung der Theorie der Brownschen Bewegung nach Einstein resultieren.

Man erhält in der vorliegenden Größenordnung, d. i. für Radien von 10^{-6} cm eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Radiengrößen nach der hier entwickelten optischen Methode berechnet mit denjenigen, welche das Gesetz von Cunningham $f=0$ ergibt, das uns bereits aus den an größeren Partikeln auf rein mechanischer Basis ausgeführten Versuchen von M. Knudsen und S. Weber[1]) und Mc Keehan[2]) als das zutreffendere nahegelegt war. Diese Übereinstimmung beweist erneuert Kugelgestalt und metallischen Charakter der nach meiner Methode hergestellten Edelmetallteilchen. Sie erweist auch die Notwendigkeit der in l. c. vorgeschlagenen Modifikation des Einsteinschen Gesetzes für Partikeln dieser Größenordnung. Ferner geht daraus hervor, daß in meinen seit 1909 erscheinenden Abhandlungen, betreffend die elektrischen Ladungen der Teilchen einer Suspension in Gasen, die nach Cunningham $f=0$ berechneten Werte als die zuverlässigen anzusehen sind[1]).

Auf diese Weise ist es also möglich, die Größe einer Kugel optisch-kontrastreichen Materiales aus der Farbe des von dieser selektiv abgebeugten Lichtes gerade noch in jenen Dimensionen, die mikroskopisch nicht mehr auflösbar und meßbar sind, zu bestimmen. Da die Fallgeschwindigkeit eines solchen Teilchens meßbar ist, folgt aus dieser auch seine Beweglichkeit[2]).

Da also jetzt zwei auf ganz verschiedenen Voraussetzungen fußende Methoden, einesteils eine mechanische, andernteils eine optische auf die untereinander vollkommen übereinstimmende Festlegung der Größen submikroskopischer Einzelteilchen führt, ist nunmehr die präzise Messung von solch kleinen auf diese Partikeln wirkenden Kräften (elektrischer, magnetischer Natur, des Lichtdruckes usw.) weiteren Schwierigkeiten entzogen und damit wäre das Fundament für die Erforschung der Physik der Materiepartikeln von der Größe mehrerer Millionstel Zentimeter geschaffen.

1) M. Knudsen u. S. Weber, Ann. d. Phys. **36**, 981, 1911.
2) L. W. Mc Keehan, diese Zeitschr. **12**, 707, 1911.

1) Vgl. z. B. Ann. d. Phys. **44**, 693, 1914, Tabelle 1, 6. Kolonne; Wiener Berichte, 1914, Bd. 123 (IIa), S. 104, 6. Kolonne.

2) Nach der eingangs erwähnten Gleichung folgt

$$B = \frac{v_{\text{Fall}}}{\frac{4}{3} a^3 \pi s g}.$$

Aus dem I. physikalischen Institute der k. k. Wiener Universität.

Preßburg (Ungarn), November 1914.

(Eingegangen 16. November 1914.)

Über die Unveränderlichkeit der Massen kleiner Quecksilberkügelchen bei intensiver Bestrahlung[1].

(Bemerkungen zu der Notiz der Herren A. Schidlof und A. Karpowicz in den Comptes rendus T. 158, Juni 1914, p. 1992.)

Von Felix Ehrenhaft.

Durch meine an verschiedenen Stellen veröffentlichten Mikrophotographien[2] kleiner Metallkügelchen sowie erneuert durch die vorhergehende Mitteilung in dieser Zeitschrift ist der metallische Charakter und die metallische Oberfläche der nach meiner Methode hergestellten Partikeln außer Frage gestellt. Trotzdem zwingen mich die in den C. R. veröffentlichten Argumentationen der Herren A. Schidlof und A. Karpowicz nochmals auf diesen Punkt zurückzukommen.

Zunächst möchte ich bemerken, daß die Beobachtung der genannten Autoren, daß kleine Quecksilbertröpfchen bei Bestrahlung selbst in von Quecksilberdampf gesättigter Atmosphäre verdampfen, isoliert dasteht. Denn abgesehen von meinen Versuchen und denjenigen von D. Konstantinowsky[3], der meine Zerstäubungsart angewendet hat, haben weder R. A. Millikan[4] noch A. Joffé[5], welche, wie die Herren Schidloff-Karpowicz das Quecksilber auf mechanischem Wege zerstäubten, eine derartige Erscheinung bemerkt. Der äußerst geringe Sättigungsdruck dieser Substanz läßt die von den Autoren angegebene Deutung ihrer Versuche umso erstaunlicher erscheinen, als solche Verdampfung sich sogar bei den wesentlich flüchtigeren Flüssigkeitströpfchen z. B. des von K. Przibram[6] beobachteten umfangreichen Materials in keiner die Versuche störenden Weise bemerkbar machte. Um in dieser Frage weitere Aufklärung zu erhalten, hat Dr. C. Schweiger, Assistent am hierortigen Institute, Quecksilberkugeln in der von A. Schidlof und A. Karpowicz untersuchten Größenordnung[7] mikrophotographiert, und zwar vor (Bild 1) und nach (Bild 2) halbstündiger Bestrahlung mit dem vermöge des Abbeschen Kondensors konzentrierten Lichte einer Bogenlampe, das eine 3 cm dicke Wasserkühlung passiert hatte. Wie aus den beigegebenen Photographien[1] ersichtlich ist, haben sich die *Hg*-Kugeln durch die Bestrahlung nicht geändert[2].

Quecksilberkugeln.

Fig. 1.
Vor der Bestrahlung

Fig. 2.
Nach $^1/_2$stünd. Bestrahlg.

1 Teil des Okularmaßstabes $= 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm.

Aus allen diesen Gründen muß ich die Meinung dieser Autoren zurückweisen, daß die von mir in reinsten inerten getrockneten Gasen erzeugten und photographierten „Quecksilberkügelchen" nicht tatsächlich aus Quecksilber bestehen. Es muß vielmehr für diese Tröpfchen die Anwendung der Cunninghamschen Gesetze unter Verwendung metallischer Dichte sichere Resultate ergeben.

Wenn auch, wie in der vorhergehenden Studie aufs neue gezeigt wurde, die Einsteinsche Theorie der Brownschen Bewegung bei der Berechnung der Ladungen zu große Werte ergibt, so muß ich die unter Annahme der Gültigkeit dieser Theorie berechneten Unterschreitungen des Elektronenwertes, die, wie die genannten Autoren selbst anführen, ohne Voraussetzungen über Form und Dichte der Teilchen erhalten wurden, als absolut sichergestellt bezeichnen. Denn der von den Autoren geäußerte Gedanke, ob nicht die Änderung der Ladung zum Teil nur scheinbar sei und auf Massenänderung der Kügelchen

1) Diese Note wurde im Juli 1914 fertig gestellt und war ursprünglich für die C. R. Paris bestimmt gewesen.

2) F. Ehrenhaft, Sitzungsber. der kais. Akad. der Wiss. in Wien 123 (IIa), Januar 1914, S. 53ff., Taf. II—IV; C. R. t. 158, p. 1072, 14. April 1914; Ann. d. Phys. **44**, 1914, Taf. XIII u. XIV.

3) D. Konstantinowsky, Anzeiger Nr. XVIII der Wiener Akademie der Wissenschaften, 9. Juli 1914; Wiener Berichte, Bd. **123** (IIa), 1914; Ann. d. Phys. 1915.

4) R. A. Millikan, Phys. Rev. **32**, 4, 389.

5) A. Joffé, Sitzungsber. der Königl. Bayr. Akad. der Wiss. Februar 1913.

6) K. Przibram, Sitzungsber. der kais. Akad. der Wiss. in Wien 121 (IIa), S. 949.

7) Nach den eigenen Angaben der Herren entziehen sich Quecksilbertröpfchen der von mir untersuchten Größenordnung bei der von den Herren verwendeten Optik überhaupt der Sichtbarkeit. Die Autoren untersuchten elektrische Ladungen von *Hg*-Tropfen einer höheren Größenordnung (vgl. F. Ehrenhaft, Wiener Berichte 1914, Bd. 123, S. 113).

1) Die Ursache, daß diese *Hg*-Kugeln im photographischen Bilde nicht ebenso scharf erscheinen wie die a. a. O. von mir veröffentlichten Mikrophotographien ist in dem Umstande zu finden, daß vorliegende Photographien bloß mit einem möglichst stark auflösenden Trockensystem (ohne Deckglas verwendbar) ausgeführt werden mußten, um die eventuelle Verdampfung des *Hg* zu ermöglichen, die bei Einbettung der *Hg*-Tröpfchen in Immersionsöl nicht stattfinden könnte.

2) Verdampfte Quecksilbertröpfchen und im Lichtbogen zerrissene sind in ihrem physikalischen Verhalten voneinander nicht zu unterscheiden (vgl. auch J. Roux, Ann. de chim. et de phys. VIII, t. XXIX, p. 69 und A. Joffé).

zurückzuführen wäre, widerlegt sich ganz präzise aus den von mir bereits veröffentlichten Zahlen[1]). Denn 1. bleibt die mittlere Fallgeschwindigkeit eines Tröpfchens an sich konstant (Konstanz der Geschwindigkeitsmittel); 2. bleibt auch nach erfolgter Umladung des Kügelchens die mittlere Fallgeschwindigkeit desselben Kügelchens vollkommen ungeändert, so daß auch bei erfolgter Umladung die Unveränderlichkeit der Masse erwiesen ist (vgl. z. B. Nr. IX, l. c., S. 144, Fallgeschwindigkeit vor der Umladung 0,01287, nach der Umladung 0,01275 cm pro Sekunde usw.). 3. Die Grenzspannungen, welche Steig- und Fallbewegung einleiten, bleiben bei wiederholter Messung derselben Ladung auch nach langer Zeit genau dieselben. 4. Es lassen sich direkt, ohne Umladungen heranzuziehen, Unterschreitungen des Elementarquantums selbst unter Zugrundelegung der Theorie der Brownschen Bewegung erweisen. Es sind also zum Nachweise der Ladungen, die das Elektron unterschreiten, die Umladungen nicht notwendig. 5. Es wurden Ladungen, die selbst nach der Theorie der Brownschen Bewegung gerechnet, viel kleiner sind als das Elektron nicht nur an Quecksilber, sondern auch an Goldkügelchen direkt ohne Umladung gemessen, an einem Materiale, bei dem Verdampfung wohl ausgeschlossen ist.[2])

Um ein Bedenken der Herren zu klären, mache ich darauf aufmerksam, daß ich nicht den Absolutwert der Ladung des Elektrons zu bestimmen beabsichtigte, sondern lediglich auf Grund der größten mit modernen Hilfsmitteln bisher möglichen Präzision meiner Apparatur und zufolge meiner langjährigen Erfahrung in der Beobachtung so kleiner Objekte den zwingenden Nachweis erbracht haben wollte, daß es Ladungen gibt, welche bedeutend kleiner sind als die von andern Forschern als kleinste und als Elektronenladung bezeichneten.

Es kann daher in den Bemerkungen der Herren A. Schidlof und A. Karpowicz kein Argument gegen meine Schlußfolgerungen, betreffend die Existenz von Ladungen, die nicht mehr in die Größenordnung des hypothetischen Elektrons fallen, sowie gegen die übrigen von mir gezogenen Schlüsse über das physikalische Verhalten von Partikeln dieser Größenordnung erblickt werden.

1) l. c., Sitzungsber. der kais. Akad. der Wiss. zu Wien 1914.
2) D. Konstantinowsky, l. c.

Aus dem I. physikalischen Institut der Wiener Universität.
Preßburg (Ungarn), November 1914.

(Eingegangen 16. November 1914.)

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Pavia Dr. E. Bompiani für analytische Geometrie, an der Universität Padua Dr. A. Comesatti für Geometrie, an der Universität Rom Dr. U. Crudeli für mathematische Physik, an der Universität Turin Dr. M. Picone für mathematische Analysis, an der Universität Pisa Dr. E. Rosati für projektive Geometrie, an der Universität Padua Dr. A. Tonolo für mathematische Analysis, an der Technischen Hochschule Zürich Ing. D. Korda für angewandte drahtlose Telegraphie und Hochfrequenzmaschinen.

Ernannt: Dr. N. Bohr zum Dozenten der Mathematik an der Universität Manchester, Dr. C. E. Brooks zum a.o. Professor der Mathematik an der Universität von Kalifornien in Berkeley, Dr. W. H. Bussey zum a.o. Professor der Mathematik an der Universität Minneapolis, Dr. C. G. Darwin zum Dozenten der Mathematik an Christ's College in Cambridge, Professor Dr. L. L. Dines von der Universität von Arizona in Tucson zum a.o. Professor der Mathematik an der Universität von Saskatchewan, Dr. F. W. Dyson, Royal astronomer von Großbritannien, zum Halley Lecturer an der Universität Oxford, Dr. W. F. Holman zum a.o. Professor der Mathematik an der Universität Minneapolis, Dr. T. M. Putmann zum a.o. Professor der Mathematik an der Universität Berkeley, Professor Dr. Artur Schönflies an der Akademie für Sozial- und Handelswissenschaften in Frankfurt a.M. zum ord. Professor der Mathematik an der Universität daselbst, Dr. H. L. Slobin zum a.o. Professor der Mathematik an der Universität Minneapolis, Dr. G. P. Thomson zum Lecturer der Mathematik am Corpus Christi College in Cambridge, Professor Dr. L. Tonelli zum Professor der Analysis an der Universität Parma, Dr. K. P. Williams zum a.o. Professor der Mathematik an der Universität Bloomington, der Lektor für Physiologische Chemie in Oxford Dr. Walter Ramsden zum Johnston-Professor für Chemie an der Universität Liverpool, Dr. Alfred Stewart von der Queens University in Belfast zum Lektor für physikalische Chemie an der Universität Glasgow (als Nachfolger von Prof. Soddy), der Lektor für theoretische Physik, Hydrodynamik und mathematische Chemie an der Universität Groningen Dr. L. S. Ornstein zum ord. Professor für theoretische Physik und theoretische Mechanik an der Universität Utrecht.

Auszeichnungen: Die Royal Society in London verlieh die Copley-Medaille an Sir Joseph Thomson für seine Entdeckungen auf physikalischem Gebiete, die Rumford-Medaille Lord Rayleigh für seine zahlreichen optischen Arbeiten, die Davy-Medaille Prof. William Jackson Pope für seine stereochemischen Arbeiten und seine Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Kristallform und chemischer Konstitution und die Hughes-Medaille Prof. John S. Townsend für seine Studien über das elektrische Verhalten von Gasen.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der Chemie an der Universität Münster Geh. Regierungsrat Dr. Heinrich Salkowski (für Ende des Wintersemesters), der ord. Professor der Differential- und Integralrechnung an der Universität Athen Dr. Johannes N. Hatzidakis (unter Ernennung zum Ehrenprofessor).

Gestorben: Am 28. November 1914 der emer. ord. Professor der Physik an der Universität Münster Wirkl. Geh. Rat Dr. Wilhelm Hittorf, am 29. Oktober 1914 der ord. Professor der höheren Geometrie an der Universität Palermo Dr. Giovanni Battista Guccia, im November der Professor der Astronomie an der Universität Upsala Dr. Nils Christofer Dunér, der Privatdozent für Chemische Atomistik und Chemie der Gase an der Technischen Hochschule Berlin Professor Dr. F. W. Hinrichsen, der Physiker und Meteorologe Dr. Alexander Lippmann, Geschäftsführer des Physikalisch-meteorologischen Observatoriums in Ohrdruf (vgl. 15, 423, 1914).

Für die Redaktion verantwortlich i. V. Privatdozent Dr. Max Born in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.